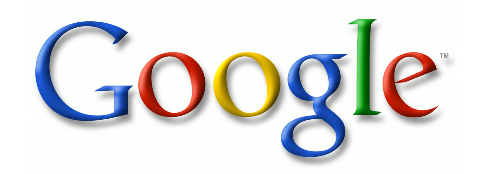
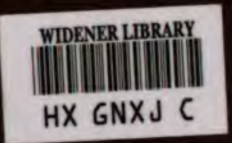
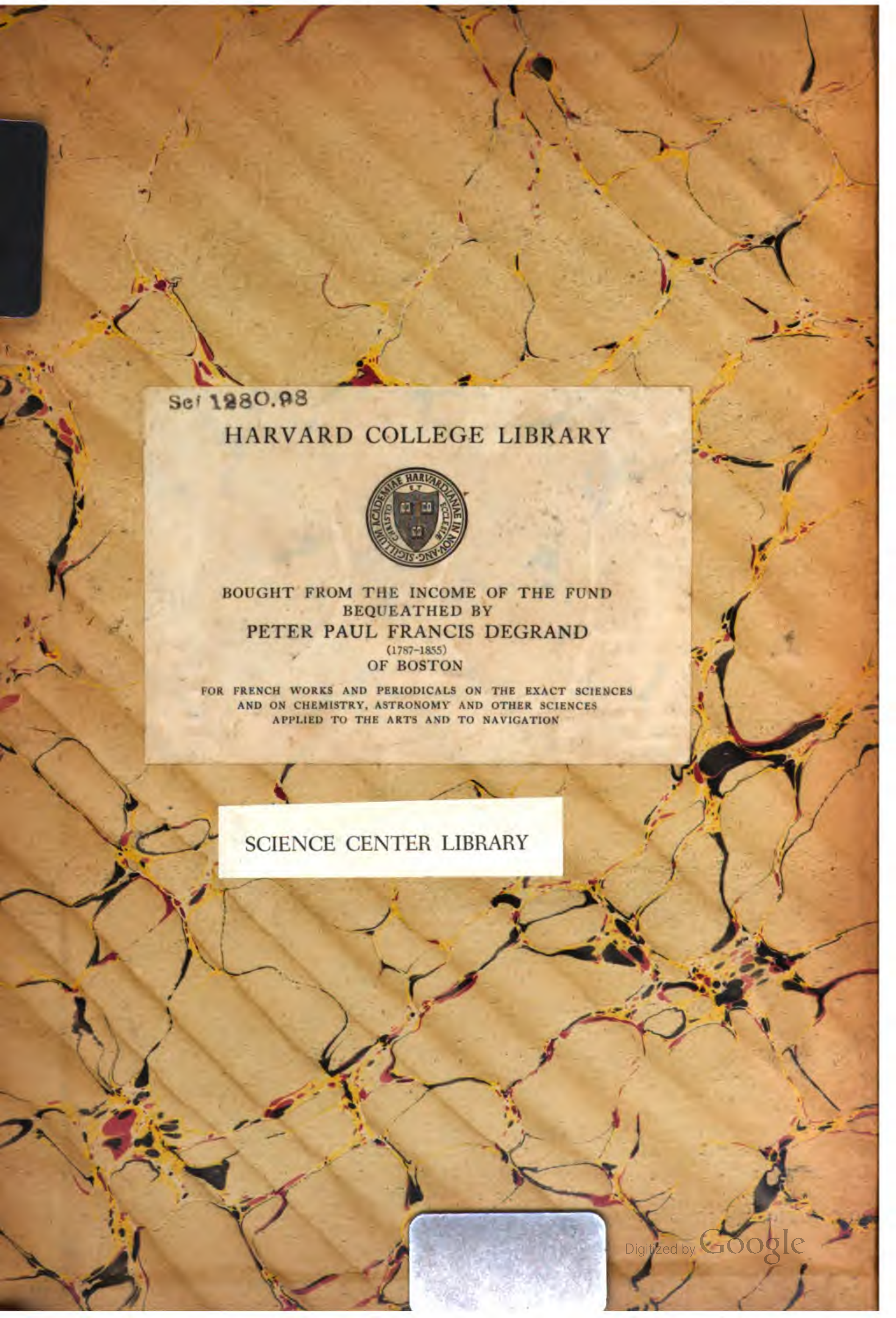



WIDENER LIBRARY
HX GNXJ C





RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE

PURE ET APPLIQUÉE

QUATRIÈME ANNÉE

TOME QUATRIÈME

PARIS. — IMPRIMERIES CERF.



RÉPERTOIRE GÉNÉRAL
DE
CHIMIE
PURE ET APPLIQUÉE

PAR

George F. JAUBERT

DOCTEUR ÈS SCIENCES
ANCIEN PRÉPARATEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
DIRECTEUR DE LA *Revue générale de Chimie pure et appliquée*

TOME QUATRIÈME

FORMANT L'ANNÉE 1904

PARIS
Bureaux du Répertoire :
155, BOULEVARD MALESHERBES
—
1904

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

Hartmann et **Benker**, *Sur les émulseurs* FRAIPONT. Ces émulseurs produisent l'élévation d'un liquide au moyen d'un dispositif qui n'est autre qu'un siphon renversé; dans la branche la plus longue, on injecte de l'air à la partie inférieure. Il se produit une émulsion du liquide, moins dense que le liquide lui-même, et il en résulte l'élévation du liq. à un niveau plus élevé. Le dispositif (d'ailleurs connu depuis fort longtemps) est particulièrement avantageux pour l'élévation d'acides sulfurique, azotique, etc., en le construisant en plomb, grès, etc.; l'alimentation des tours de GLOVER, GAY-LUSSAC peut être réalisée par ce moyen, lequel permet encore de répartir uniformément le liquide élevé sur une surface de 3 à 4^m. de diamètre, en le terminant par une pomme d'arrosoir. — *Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 915-919 ; 22/9. (*E. Campagne.*)

A. Mittasch, *Appareil pour l'étude des réactions accompagnées d'un dégagement gazeux et son application à l'étude de la décomposition lente de la nitrocellulose.* L'aut. a réalisé un appareil enregistreur qui fournit directement une courbe permettant de déterminer à chaque instant la vitesse d'une réaction accompagnée d'un dégagement gazeux, pour une température connue et constante. L'app. est minutieusement décrit avec fig. dans l'original. Au moyen de cet app., l'aut. a étudié la décomp. lente de la nitrocellulose à 140 et 150°, laq. laisse final. un résidu noir carboné; cette décomposition est catalytiq. accélérée par les produits de la réaction. Les substances ajoutées pour diluer la subst. (sable, terre d'infusoires, marbre, etc.) agissent sur la vitesse et le mode de décomposition. Les add. de subst. basiques ralentissent la réaction, celles de subst. azotées l'accélèrent (urée, azotate d'Am, etc.). Le mémoire reproduit de nb. courbes direct. fournies par l'appareil enregistreur. — *Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 929-939 ; 26/9. (*E. Campagne.*)

G. Bertrand, *Régulateur de pression pour distillations fractionnées sous pression réduite.* Le régulateur de l'aut. est d'une extrême simplicité : il se compose d'un tube barométrique dont le réservoir est à hauteur variable. Ce tube communique avec l'appareil distillatoire. A 75 centim. sur le côté de ce tube est soudé un second tube presque vertical communiquant avec la trompe. La trompe étant en marche, le vide se fait dans le tube en même temps que dans l'appareil distillatoire; on s'arrange de façon que le mercure arrive à la branche latérale supérieure pour une pression donnée; ce résultat obtenu, la pression reste invariable dans l'appareil, car elle ne peut baisser, l'appareil ne communiquant plus avec la trompe; elle ne peut non plus y augmenter, car, le mercure baissant, la communication avec la trompe rétablit immédiatement la pression initiale. — *A. ch. anal.*, 1903, 8, 321 ; Septembre. (*G. Reverdy.*)

G. Bertrand, *Séparateur pour distillation fractionnée sous pression réduite.* Réservoir cylindrique compris entre deux robinets, et relié en haut à la trompe, en bas au récipient, et, par une tubulure latérale entre les robinets, au réfrigérent. Un tube de dérivation permet la rentrée de l'air dans le récipient pour les changements. En marche, les deux robinets sont ouverts ; on les ferme pour le changement des récipients; le distillatum s'accumule alors dans le réservoir. — *A. ch. anal.*, 1903, 8, 323 ; Septembre. (*G. Reverdy.*)

L. Quennessen, *Sur un nouveau brûleur à gaz.* Le nouveau brûleur proposé par l'auteur a pour but de remplacer les brûleurs BUNSEN, modifiés par DEBRAY, dans l'essai des alliages d'Au, d'Ag et de Pt, et ds tous les cas où l'on a à chauffer un matras contenant des acides. Le gaz arrive par des trous à l'intérieur d'une couronne, de manière que la chauffe ait lieu en rond sur les côtés et non sur le fond du matras, ce qui évite les projections. Le matras est supporté par une tulipe à vis permettant la chauffe à différ. hauteurs. Pour les essais d'Au et d'Ag, il n'est plus nécessaire d'ajouter le C poreux régulateur d'ébullition, et pr les essais de Pt l'ébullition s'effectue en 5 à 7' avec facilité. Il peut servir également pr le dosage de l'Az ds l'app. KJELDAHL. — *Ch. N.*, 1903, 88, 66-67; 7/8. (*Laurent.*)

F.-L. Hann, *Soufflerie à eau à bon marché.* Remplace avantageusement la soufflerie à pied, et peut être construite avec une pression d'eau de $75^{gr.}$ par cm^2. Se compose d'une roue à augets de $27^{cm.}$ de diamètre sur 3 de largeur en fer galvanisé. Une poulie de $30^{cm.}$ de diamètre est fixée sur le même axe ; elle est reliée par une courroie avec une poulie de $2^{cm.},5$ de diamètre sur l'arbre de laquelle est fixé directement un ventilateur en bois à 4 palettes. Celui-ci tourne ds une espèce de poire se terminant par une petite ouverture. Le tout est enfermé ds une boîte rectangulaire de $21^{cm.}$, $36^{cm.}$, $72^{cm.}$. Sa partie inférieure est disposée pour faciliter l'écoulement de l'eau qui tombe perpendiculairement sur les palettes de la roue. — *Ch. N.*, 1903, 88, 67 ; 7/8. (*Laurent.*)

1. Les extraits paraissant dans le *Répertoire* étant sans exception rédigés spécialement à son usage, leur reproduction *même avec indication de source*, est interdite.



Vittorio Calzavara, *L'utilisation du séparateur* Mazza *pour les gaz*. Cet appareil est basé sur la force centrifuge. L'aut. a démontré que pratiquement il était possible de séparer les molécules gazeuses de différ. densités unies ds un mélange. Cette machine se compose essentiellem. d'un tambour tournant avec une grande vitesse et qui aspire le mélange gazeux à traiter. Les composants sont divisés par l'effet produit sur eux par la force centrifuge suivant leur densité variable, et ils se dégagent par leur conduit respectif où ils sont forcés par le même appareil. L'application de cet appareil a été faite à l'enrichissement en O de l'air destiné aux chaudières de Cie Hoffmann (Turin), ce qui donne une économie de 16 °/₀ en charbon ; à l'enrichissement du gaz d'éclairage en produits éclairants et calorifiques, pr la séparation de H^2S et CO^2. L'aut. en préconise l'emploi pour la séparation et l'extraction du grisou des mines de charbon, pour enrichir le gaz à l'eau, le gaz des hauts fourneaux, ce qui permet leur emploi ds les moteurs. — *Ch. N.*, 1903, 88, 68-69, 76-77 7/8 : 14/8. (*Laurent.*)

H. Scudder, *Bains liquides pour la détermination des points de fusion*. Un mélange de 7 p. en poids d'H^2SO^4 (D = 1,84) et 3 p. SO^4K^2 donne un liquide transparent qui peut être chauffé à 325° sans ébull. 6 p. d'H^2SO^4 et 4 de sulfate donnent à froid une masse solide fondant à 60-100° et bouillant au-dessus de 360°. Pr les t. de 360 à 600°, M. Booth emploie $ZnCl^2$, qui donne un liquide transparent à 250°. Les mélanges de sulfates chauffés à des t. supérieures à celles indiquées précédemment dégagent des vap. acides désagréables. Le $ZnCl^2$ peut être chauffé à l'air libre jusqu'à 600°. Les mélanges de sulfates semblent contenir qq. composés ds un état de sursaturation, et ils sont moins caustiques que H^2SO^4 conc. et pur. — *Ch. N.*, 1903, 88, 104-105 ; 28/8. (*Laurent.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

M. Padoa et **C. Tibaldi**, *Sur la formation de cristaux mixtes entre chlorure et iodure mercurique*. Le chlorure mercurique est isomorphe avec l'iodure mercurique jaune ; ils crist. en formes du système rhombique, et forme des cristaux mixtes.

Les aut. ont dressé la courbe des points de solidification, qui présente son point cryohydratique à 145°, tandis que le chlorure mercurique fond à 277°, et l'iodure à 254° ; on peut conclure qu'il s'agit de cristaux mixtes et qu'il ne se forme pas de chloro-iodures.

La couleur des mélanges solidifiés passe du jaune au rouge ; la t. de transformation est inférieure à celle de l'iodure pur. Par conséquent, on a à l'état solide le chlorure mercurique dissous dans l'iodure rouge. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 158-166 ; 16/8. Bologne, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

E. Groschuff, *Etudes sur la solubilité des sels* (XI). *Sur les formiates alcalins neutres et acides*. L'aut. a recherché la solubilité des formiates acides et neutres de K, de Na et de Li. Les résultats sont indiqués sous forme de tableaux et de courbes pour lesquels nous renvoyons le lecteur à l'original. Le sel de K est très sol., alors qu'en général les sels de K sont moins sol. que les comb. de Na correspond.; le formiate fait exception à la théorie de Abegg-Bodlænder.

On doit envisager les formiates acides comme des produits analogues aux hydrates, c.-à-d. comme un produit d'add. entre sel neutre et acide correspondant. Cette conception se trouve vérifiée par les différences de stabilité suivant le changement de tempér. — *B.*, 1903, 36, 1783-1795 ; [18/5]. Phys. techn. Reichsanstalt, Charlottenburg. (*G. Laloue.*)

D. W. Horn et **Elisabeth M. Van Wagener**, *La courbe de solubilité du tétraborate de sodium*. Les nombres de la colonne marquée U furent obtenus en analysant des sol. sat. prép. avec des sol. non sat. et ceux de la colonne S furent obtenus en analysant des sol. sat. préparées avec des sol. sursaturées.

Température	U	S	Moyenne	Nombre de Poggiale
—	—	—	—	—
0°				1,5
5°	1,3	1,4	1,3	»
10	»	1,6	1,6	2,4
20	»	»	»	4
21,5	2,8	2,8	2,8	»
30	4	3,9	3,9	6
37,5	5,6	5,7	5,6	»
40	»	»	»	8,8
45	8,1	8,1	8,1	»
50	10,4	10,6	10,5	12,9
54	13,3	13,3	13,3	»
55	14,1	14,3	14,2	»
56	15	15	15	»
57	15,9	16,0	16,0	»
60	19,4	20,3	»	18,1
61	20,7	20,4	»	»
62	22	20,7	»	»
65	22	21,9	22	»
70	24,5	24,4	24,4	24,2
80	31,3	31,5	31,4	31,2
90	40,7	41	40,8	40,1
100	52,2	52,5	52,3	55,2

— *Am.*, 1903, 30, n° 4, 344-350 ; Octobre. (*E. Theulier.*)

E. P. Perman, *L'influence de petites quantités d'eau dans les réactions chimiques entre les sels* Le but de l'aut. est l'étude de l'influence de petites quantités d'eau ds les réactions entre les solides.

Il a fait de nombreuses expériences avec les sels de Pb, Hg et K. Il conclut qu'il n'y a aucune raison de croire que ces réactions ont lieu différemment des réactions similaires en solution et que la seule différence réside dans l'extrême lenteur de la réaction. La vitesse de réaction entre $HgCl^2$ et IK est bcp plus grande qu'avec $PbCl^2$ et IK desséchés de la même manière. L'aut. a étudié les différents facteurs auxquels on peut attribuer cette différence savoir : solubilité, volatilité, degré d'ionisation, vitesse de réaction spécifique. La vitesse de réaction spécifique seule semble être d'un effet réel et la réaction est probablement sous la forme $AB + CD = AD + BC$. Si c'est seulement les ions libres qui réagissent, la vitesse d'ionisation ds le cas du chlorure mercurique doit être excessivement grande. — *Ch. N.*, 1903, 88, 197 ; 16/10. (*Laurent.*)

W. Ackroyd, *Les couleurs des iodures.* La loi générale sur les relations entre la couleur et la constitution chimique fut indiquée par l'aut. (*Ch. N.*, 1893, 67, 27) et les iodures suivent cette loi, c.-à-d. que les mol. les plus lourdes ont des couleurs voisines du noir, tandis que les plus légères sont voisines du blanc. Ainsi, ds les séries verticales de la classification périodique, le triiodure d'As est orangé, comparé aux iodures de Sb et Bi qui sont rouges. Les iodures de Mg, Zn, Cd sont blancs, tandis que l'iodure mercurique est jaune ou rouge. Ds les groupes périodiques de 41 iodures, 3 font exception et, sur ces 3, 2 sont douteux. En conclusion, le résultat de récentes recherches montre que l'I a aussi une coul. normale parmi les autres halogènes, liq. ou sol. ; leur absorption augmente du F à l'I en passant par les intermédiaires du blanc au noir. — *Ch. N.*, 1903, 88, 217-218 ; 30/10. (*Laurent.*)

H.-E. Armstrong, *Mécanisme de la combustion.* Voyez *Soc.*, 1903, 83, 1088. — *Proc.*, 1903, 19, 14/11. (*Ed. Salles.*)

J.-H. Van't Hoff, *La dépression moléculaire de la température critique.* Influence de subst. non ou peu volatiles sur la t. critique de SO^2 et AzH^3. Les quant. moléculaires dissoutes en sol. faible produisent une augm. sensiblement égale de la t. critique. — *Chemisch Weekblad*, 1903, 1, 93-96 ; 21/11 ; [8/11]. Charlottenburg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G. Bruni et **M. Padoa**, *Sur les relations entre les propriétés des corps comme dissolvants cryoscopiques et leurs constantes de cristallisation* (*I*). Les aut. ont déterminé la vitesse de crist. et le nombre des germes (d'après TAMMANN) de plusieurs dissolvants cryoscopiques. Ces données dépendent de beaucoup de circonstances qu'il est difficile d'apprécier. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 119-128 ; 2/8. Bologne, Lab. de Chim. gén. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Bruni et **M. Padoa**, *Sur les relations entre les propriétés des corps comme dissolvants cryoscopiques et leurs constantes de cristallisation* (*II*). Les aut. réunissent dans un tableau le point de fusion, l'abaissement moléculaire, la vitesse de cristallisation et le nombre des germes d'un grand nombre de substances, en les partageant en quatre groupes suivant leur aptitude comme dissolvants cryoscopiques. Ils parviennent à la conclusion que la chaleur latente de fusion et l'abaissement moléculaire n'ont pas d'influence sur la manière de se comporter comme dissolvants cryoscopiques. On ne peut même établir une relation avec la constitution chimique ; toutefois les hydrocarbures aromatiques sont en général de bons dissolvants. La vitesse de cristallisation et le nombre des germes ont au contraire beaucoup d'influence sur l'aptitude cryoscopique.

Les aut. confirment aussi le fait déjà reconnu par TAMMANN, que les modifications polymorphes d'une même substance ont des vitesses de cristallisation différentes. L'existence de ces modifications n'a pas une influence régulière sur l'aptitude des corps comme dissolvants cryoscopiques. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 195-203 ; 6/9. Bologne, Lab. de Chimie gén. de l'Univ. (*Rossi.*)

J. Elster et **Geitel**, *Sur les émanations radio-actives de l'air atmosphérique.* Les aut. ont d'abord recherché l'origine de ces émanations. De leurs expériences, il résulte que cette activité est dépendante de la nature du sol avec lequel l'air a été en contact. Les échantillons d'air provenant de sols agileux sont plus actifs que ceux des sols calcaires. De plus, la substance radioactive n'est pas dissoute par traitement avec les acides étendus et reste dans la partie argileuse insoluble. Les aut. sont ainsi arrivés à la concentrer, mais pas à l'isoler. L'air qui passe à travers des matières inactives, telles que $BaSO^4$ ou $CaCO^3$, n'a aucune radio-activité. Le CO^2 se comporte de la même manière. La 2e partie de leur travail a pour but de rechercher l'influence des éléments météorologiques de l'air. Ils influent bcp sur la radio-activité, puisque en unités les chiffres trouvés varient de 4 à 64. Les brouillards, la t., la force et la direction des vents, la hauteur barométrique, sont autant de facteurs qui la font varier. Tous ces travaux sont résumés dans des tableaux où sont rassemblés les chiffres trouvés. — *Ch. N.*, 1903, 88, 29-32, 52-54 ; 17/7, 31/7. (*Laurent.*)

W. Ackroyd, *Expériences et observations sur les composés du radium.* Les effets produits par ces composés ressemblent jusqu'à un certain degré à ceux produits par la chaleur et l'aut. donne l'explication suivante de la phosphorescence continuelle des composés du radium. Les sels des métaux des terres alcalines sont aussi notablement phosphorescents sous l'influence des rayons capables d'excitation, et la phosphorescence peut durer plusieurs heures même après isolement total. Les composés du Ra, comme derniers membres de la série, possèdent cette propriété à un degré plus élevé et leur phosphorescence dure plus longtemps encore. La cause ds ce dernier cas (énergie radiante externe) revient périodiquement et la phosphorescence excitée produite par son absorption dure plus longtps que l'intervalle compris entre 2 périodes d'excitation, et par là apparaît continuellement. Les composés du radium sont ainsi des transformateurs d'énergie à un degré anormal. Seulement un tamiseur efficace qui les affecte peut arrêter leur manifestation. — *Ch. N.*, 1903, 88, 205-206 ; 23/10. (*Laurent.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

C. Engler, *Sur l'oxygène (VIII[e]). Autoxydation des sels cériques et l'autoxydation indirecte.* On distingue deux sortes principales d'autoxydations : la *directe* est caractérisée par ce fait qu'un corps non saturé A fixe directement de l'O moléculaire pour former un peroxyde $A^n(O^2)^m$. L'*indirecte* a lieu lorsque le corps non saturé A (pseudoautoxydateur) laisse en se saturant des comb. qui ensuite peuvent jouer le rôle d'autoxydateur. La partie expérimentale renferme des exemples de ces deux sortes de réactions. Elle a été effectuée en commun avec Ginsberg. Avec les sels de Ce, la seconde réact. se passe. — *B.*, 1903, 36, 2642-2651 ; [14/7]. (*G. Laloue.*)

Otto Ruff et **Georg Winterfeld**, *Sur les bromures de soufre.* En commun avec Wenzel, le 1[er] des aut. indique le mode de préparat. suiv. du *bromure de soufre* S^2Br^2 : On chauffe pend. 2[h.] au b.-m. un tube scellé renfermant un mél. de 24[gr.] S pur et 19[cc.] Br pur. Il se forme un liq. rouge qui distille sans décomposit. à 57-58° sous une pression de 0,22[mm.] Ce liq. a pour F — 46° et D^{10} = 2,6355. Au spectroscope on observe une bande en rouge (entre les longueurs d'onde 652 et 782[mm.]) dont l'intensité maxima est à $n = 782$. L'indice de réfraction est 2,6268. Les aut. ont préparé un grand nb de mél. S—Br. Dans l'original on trouvera la courbe des F et des tensions de vapeurs de ces divers mélanges. Les aut. n'ont pu arriver à montrer qu'il existe une comb. différente de S^2Br^2, ce qui confirme les résultats des travaux d'Ogier ; par suite la comb. SBr^4 doit être rayée de la littérature. — *B.*, 1903, 36, 2437-2446 ; [22/6]. (*G. Laloue.*)

R.-F. Weinland et **G. Barttlingck**, *Sur des combinaisons de séléniates avec des iodates, des phosphates et des arséniates.* Jusqu'ici on ne connaît comme comb. d'iodates avec les acides d'éléments du 6[me] groupe que celles avec S, Te, Cr et Mo. Les aut ont réussi à préparer aussi des sels doubles de séléniates avec les acides des mét. ci-dessus. Les iodates forment avec les séléniates des comb. des 2 formes suiv. : 1° $I^2O^5.2SeO^3.2R^2O.H^2O$ et 2° $3I^2O^5.2SeO^3.2R^2O.5H^2O$. Les sélénoiodates ne prennent naissance qu'en présence d'un grand excès d'ac. sélénique, car sans cet excès d'ac. il y a pptation d'iodate acide. Avec les phosphates et les arséniates, l'ac. sélénique donne les comb. de forme suiv. : 1° $P^2O^5(As^2O^5)$, $2SeO^3$, $2R^2O$, $3H^2O$ et 2° $P^2O^5(As^2O^5)$, $5SeO^3$, $3,5R^2O$, $5,5H^2O$. Toutes ces comb. cristall. bien.

Les aut. décrivent un grand nombre de ces sels dans la partie expérimentale de leur travail. — *B.*, 1903, 36, 1397-1404. [24/4]. Lab. angew. Chem. Univ. Munich. (*G. Laloue.*)

S. Tanatar, *Sur les superoxydes.* D'après les précédentes observations de l'aut. (*B.*, 33, 205) on peut expliquer les différences dans la façon de se comporter des peroxydes « *vrais* » et des peroxydes « *faux* » en se basant sur des considérations d'ordre thermochimique. Les nouvelles recherches de l'aut. confirment cette manière de voir. L'aut. a cette fois mis en expérience les peroxydes de Ba et de Ca. — *B.*, 1903, 36, 1893-1897 ; [27/8]. Neuruss. Univ. Odessa. (*G. Laloue.*)

Fritz Ephraim, *Analogies dans la composition des sels doubles halogénés (II)* (voyez aussi *B.*, 36, 1177-1184). L'aut. pense que, si les règles émises dans son 1[er] mémoire ne se trouvent pas vérifiées pour le Sb pentavalent, cela tient à ce que les comb. correspondantes durent être préparées en solut. HCl conc. à cause de l'instabilité du pentachlorure d'antimoine et que les composés métalliques halogénés sont à leur tour très peu sol. dans cet HCl conc. L'aut. donne une table de sels doubles trihalogénés d'Sb qui confirment presque complètement la justesse des règles énoncées par lui.

Pour la partie expérimentale, assez étendue, nous renvoyons à l'original. — *B.*, 1903, 36, 1814-1824 ; [18/4]. Anorg. Lab. Univ. Berne. (*G. Laloue.*)

Fritz Ephraim, *Analogies dans la composition des sels doubles halogénés (III).* L'aut. réfute les critiques de Grossmann (voy. ci-dessous), et notamment le reproche que lui fait ce dernier de n'avoir point pris en considération les volumes moléculaires. — *B.*, 1903, 36, 1912-1914 ; [4/6]. Anorg. Lab. Univ. Berne. (*G. Laloue.*)

Hermann Grossmann, *Sur les sels doubles alcalins (II).* Critique des travaux d'Ephraim (*B.*, 36, 1912-1914 et aussi 1815-1824 et 1177-1184). — *B.*, 1903, 36, 2499-2502 ; [11/7]. Chem. Inst. Univ. Münster. (*G. Laloue.*)

P. Pfeiffer, *Sur la composition des sels halogénés.* Critique de la théorie émise par Ephraim (indicat. bibliographiques de l'extrait ci-dessus). — *B.*, 1903, 36, 2519-2523 ; [11/7]. Chem. Univ. Lab. Zürich. (*G. Laloue.*)

Eduard Jordis, *Sur les sels doubles du trichlorure d'antimoine.* L'aut. discute les mémoires d'Ephraim et de Grossmann (voy. ci-dessus), puis fait remarquer qu'on ne peut expliquer les différences de certaines comb. inorg. par des considérat. stériques pures. Les « variations de forces doivent amener des changements dans les propriétés » et ces changements doivent être démontrés par la mesure quantitative de quelques-unes de ces propriétés. Van't Hoff a déjà montré qu'il était indispensable de fixer les conditions d'équilibre dans la format. des sels doubles. Les résultats obtenus jusqu'ici montrent que les sels doubles ne corresp. pas touj. exactement p. ex. à la form. $2KCl.SbCl^3$, mais qu'ils contiennent tantôt plus de KCl, tantôt plus de $SbCl^3$ et qu'ils peuvent apparamment être obtenus en toutes proportions. L'aut. estime que la connaissance de ces composés est loin d'être parfaite. — *B.*, 1903, 36, 2539-2544 ; [15/7]. Chem. Lab. Univ. Erlangen. (*G. Laloue.*)

F. Ullmann et **J. Bex Uzbachian**, *Sur l'emploi des permanganates comme agents d'oxydation*. Les aut. ont étudié la valeur, comme moyen d'oxydat., du *permanganate de calcium*, que l'on trouve depuis quelque temps dans le commerce. Ils concluent que, quoique sa solubilité dans H^2O soit un peu plus grande, il n'a pas d'avantages notables sur MnO^4K. La partie expérimentale est intéressante, car les aut. ont refait avec grand soin les oxydat. des homologues du benzène avec MnO^4K seul ou avec addition de SO^4Mg ou avec passage d'un courant de CO^2 et ont déterminé les conditions dans lesquelles les rendements sont les meilleurs. — *B.*, 1903, 36, 1797-1807; 23/5. Lab. Univ. Genève. (*G. Laloue.*)

Julius Sand, *Sur les combinaisons cobalto- et cobalti-sulfocyanées.* — *B.*, 1903, 36, 1436-1447; [24/4]. Lab. Akad. Wissensch. München. (*G. Laloue.*)

A. Werner et **Goslings**, *Sur les sels carbonatopentaminocobaltiques*. On obt. le *bromure carbonatopentaminocobaltique* :

$$\left[Co \begin{matrix} (AzH^3)^5 \\ CO^3 \end{matrix} \right] Br + 1H^2O$$

en traitant le nitrate correspondant par KBr; il se présente sous forme de poudre crist. rouge ou sous forme de crist. quadratiques très solubles. L'iodure s'obt. en remplaçant KBr par KI. Tables r. sol. dans H^2O. — *B.*, 1903, 36, 2378-2382; [Juin]. Lab. Univ. Zürich. (*G. Laloue.*)

Hans Euler, *Sur les bases ammoniaco-argentiques et sur l'acide cyanhydrico-argentique*. L'aut. a examiné d'après les méth. physico-chimiques habituelles une solut. de la base obtenue en dissolvant l'oxyde d'Ag dans l'ammoniaque aqueuse. Les sels de cette base avaient été étudiés par Bodlænder. Les résultats se trouvent consignés dans l'original sous forme de tableaux faciles à consulter.

Avec CHAz, qui est un ac. faible, l'Ag peut former un acide très fort, l'*ac. cyanhydrico-argentique*. On peut aussi obtenir $Ag(CAz)^2$ cristall. en aiguilles en dissolvant le cyanure d'Ag dans CHAz et évaporant la solut. au b.-m. — *B.*, 1903, 36, 1854-1860; [2/6]. Högskola, Phys. Inst., Stockholm. (*G. Laloue.*)

L. Vanino, *Sur l'action réciproque entre le formaldéhyde et le nitrate d'argent en présence de bases fortes*. Lorsqu'on ajoute 6 mol. de NaOH et 2 mol. de formaldéhyde à une sol. de 4 mol. de $AgAzO^3$, il y a précipitation quantitative de l'Ag, et on constate la présence d'ac. formique dans la sol. Cela montre que la réact. s'opère d'après les équat.

$$4AgAzO^3 + 4NaOH = 2Ag^2O + 4NaAzO^3 + 2H^2O$$
$$2Ag^2O + 2NaOH + 2CH^2O = 4Ag + 2HCOONa + 2H^2O$$

Lorsqu'on n'ajoute que 4 mol. NaOH, la précipitat. de Ag n'est pas complète. Si au contraire on aj. NaOH et formaldéhyde en grand excès, il y a violent départ de H d'après l'égalité HCOH + NaOH = HCOONa + H^2. Cette dernière réact. est caractéristique. Lœw a observé (*B.*, 20, 144) que cette même réact. se passe en présence d'oxydule de Cu. — *B.*, 1903, 36, 3304-3305; [1/10]. Lab. Akad. Wissen. München. (*G. Laloue.*)

Emil Petersen, *Sur le vanadinocyanure de potassium* $K^4VCy^6.3H^2O$. On obt. fac. ce composé, analogue de ceux de Fe, Co, Cr et Mn déjà connus, en réduisant le trihydroxyde de V à l'aide de l'amalgame de K, ajoutant KCAz et précipitant par l'alc. Il se présente sous forme de crist. tétragon. d'un br.-j. fac. sol. H^2O, peu sol. dans l'alc.; fac. oxydable au contact de l'air. — *B*, 1903, 36, 1911; [8/6]. Lab. Univ. Copenhague. (*G. Laloue.*)

Produits minéraux industriels, Grande industrie chimique.

F. Lemaître, *Eau oxygénée. Fabrication industrielle. Ses applications*. Etude détaillée des propriétés et des divers modes de fabrication d'H^2O^2. L'aut., après des conseils généraux sur l'emploi de H^2O^2 dans le blanchiment, décrit les différents procédés employés pour blanchir le coton, la laine, la soie, le lin, chanvre, jute, ramie, alfa, les pailles, l'os, l'ivoire, le corail, le corrozo, le coco. Il étudie ensuite la solubilisation des gommes de l'Inde, et les emplois d'H^2O^2 en photographie et dans la conservation des aliments. — *R. ch. ind.*, 1903, 235-244; Août. (*A. L.*)

G. Lunge, *Etat actuel de la fabrication de l'acide sulfurique*. Communication faite au Ve Congrès international de chimie appliquée, reproduite *in extenso* dans la *R. G. C.* — *Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 689-695; 21/7. (*E. Campagne.*)

G. Bodlænder et **K. Kœppen**, *Contributions à l'étude de la théorie des procédés industriels* (II). Le travail des aut. se rapporte à la production de SO^3 par le procédé de contact. Les t. auxquelles la réaction SO^2 + O marche avec une vitesse suffisante pour un rendement industriel sont voisines de celles où SO^3 formé se dissocie partiellement. On doit donc étudier en fonction de la t. aussi bien la vitesse de formation que le degré de dissociation de SO^3. La vitesse dépend de la masse du corps de contact employé et de la nature de celui-ci. L'équilibre de dissociation et de combinaison est au contraire indépendant de ces facteurs. Or, il a été étudié par Knietsch (*B.*, 1901, 34, 4069); cet auteur a déterminé l'état d'équilibre correspondant à des t. variées en analysant les gaz s'écoulant à travers un appareil approprié; à la sortie de celui-ci, il suppose avoir réglé la vitesse du courant gazeux, de telle sorte qu'elle correspondait à la vitesse nécessaire aux gaz pour atteindre l'équilibre; cette suppo-

sition est en partie aléatoire. Les aut. entreprennent, au contraire, de déterminer l'état d'équilibre de la réaction $SO^2 + O \rightleftarrows SO^3$ aux t. variables, en présence de platine (toile de platine), par une méthode manométrique stationnaire, dans laquelle on atteint fatalement l'équilibre réel. Les aut. décrivent en détail et avec dessin (p. 789) leur dispositif; signalons qu'ils ont employé deux récipients de quartz, terminés par des capillaires, lesquels ne s'amollissent qu'au delà de 1.200°; ils espéraient ainsi suivre la réaction jusqu'à 1.000° au moins, — mais ils ont constaté dans l'un des récipients de quartz, servant de thermomètre à air, que le platine est oxydé par l'air à partir de 650°; l'oxyde formé n'est pas réduit par l'hydrogène à la t. ordinaire ; cet oxyde n'est donc point semblable à celui de la mousse de platine. Les aut. donnent en tableaux la constante de dissociation entre 500 et 650°, pour des mélanges de O, SO^2 et Az, en proportions variables; elle est indépendante pour une t. donnée de la dilution de SO^2 et O dans Az et de la proportion de $\frac{SO^2\ \nu}{O\ \nu}$. Les aut. ont calculé la chaleur de formation de SO^3 pour des intervalles de température variables d'après la formule : $2 = \frac{2.292\ (\log K^2 - \log K^1)\ T^1\ T^2}{T^2 - T^1}$ cal. (voyez NERNST: *Theor. Chemie*, 3 Aufl., p. 599). Entre 515 et 610°, on trouve 25.500 cal. environ. Cette valeur concorde suffisamment avec celle que l'on tire des données de KNIETSCH. Les aut. montrent comment on peut calculer, au moyen de leurs résultats, les t. correspondant à un rendement donné de la réaction $SO^2 + O = SO^3$ et ils exposent dans un tableau les résultats d'un bon nombre de calculs semblables (p. 793). Les aut. montrent en conclusion que la dilution par l'air des gaz réagissants est, dans d'assez larges limites, favorable, parce qu'elle permet d'augmenter la vitesse au moyen de la t. sans nuire au rendement. — *Z. f. Electroch.*, 1903, 9, 787-794; 24/9, [18/8]. Electrochemisches Lab. der Techn. Hochschule, Brunswick. (*O. Dony*.)

F. Benker et **E. Hartmann**, *Emploi de l'eau pulvérisée au lieu de vapeur et du tirage artificiel dans les chambres de plomb.* Le tirage artificiel a le grand avantage de rendre la circulation des gaz indépendante des variations atmosphériques, variations qui influent bcp sur le tirage par cheminées. Dans un temps donné, on peut faire passer un plus grand vol. de gaz dans les chambres ; il en résulte une augmentation de production et une élévation de leur temp. moyenne. Cette dernière n'est pas sans inconvénients pour la consommation d'ac. azotique et l'attaque du plomb, mais ces inconv. disparaissent par subst. de l'eau pulvérisée à la vapeur, laquelle a pour conséquence une diminut. de temp. La combinaison des deux moyens, ventilateur et eau, permet de régler très exact. la température des chambres.

Les deux innovations : tirage artificiel et alimentation d'eau pulvérisée permettent un accroissement notable de la production, et par suite une diminution des frais d'amortissement ; on a obtenu 8kgr.,75 par m^3 et 24h.. Elles constituent un grand progrès du procédé des chambres. — *Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 861-869 ; 8/9. (*E. Campagne.*)

G. Acheson, *Siloxicon.* C'est un composé auquel l'aut. donne la formule Si^2C^2O, et par sa production avantageuse il espère qu'il remplacera le carborundum. Ds la description originale de ce corps, il paraissait inoxydable. Mais depuis on a remarqué que qd il est chauffé au-dessus de 2674° Fahr. en présence d'O il se décomp. ACHESON montre que ds une atmosp. réductrice il peut être chauffé à la t. de formation du carborundum (5000° F.) sans décomposition, laquelle a lieu au-dessus suivant $Si^2C^2O = SiC + Si + CO$; il se forme du carborundum tandis qu'il se dégage Si et CO. L'aut. a également répété ces expériences avec le carborundum, et il a trouvé que ce corps, considéré comme inoxydable pendant 12 ans, se comporte comme le siloxicon. — *Electro-Chem. and Metallurgist*, 1903, 3, 87 ; Août. (*Laurent.*)

K. Friedrich, *Présence de l'argent dans le cyanure de potassium du commerce.* Dans un échantillon de cyanure de K très pur, l'aut. a décelé la présence de traces d'argent (12gr. par tonne de sel). Ce métal provenait vraisembl. des appareils en argent ayant servi à la préparation de ce produit. — *Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 776 ; 11/8. (*E. Campagne.*)

ÉLECTROTECHNIQUE

Pétavel et **Hutton**, *Note préliminaire sur quelques réactions du four électrique à haute pression gazeuse.* Les réactions étudiées par les aut. sont la réduction directe de l'Al^2O^3 par le C, la formation de CaC^2 et du graphite. Leur four électrique peut supporter une pression de 200 atm., le courant fourni étant de 15 k. w. h. Sous pression, l'Al^2O^3 est réduite à l'état métallique, dans tous les cas accompagné de carbure d'Al.; la réaction est gênée par la présence de CO produit, tandis qu'elle est favorisée par l'enlèvement rapide des gaz. Dans le cas de CaC^2, il n'y a aucun changement avec ou sans pression. Dans les réactions entre les gaz (dans le cas de formation de $H\ AzO^3$), il est nécessaire d'employer une haute tension avec une f. é. m. de plusieurs milliers de volts et une pression de 100 atm. Dans ce cas seulement, on forme $HAzO^3$ en quantités appréciables. — *Ch. N.*, 1903, 88, 218; 30/10. (*Laurent.*)

Note sur la désagrégation d'une anode en Ni. C'est un exemple curieux de la désagrégation d'une anode en Ni après son usage pendant un tps relativement court dans un bain ordinaire de Ni. L'opinion la plus vraisemblable est que cette désagrégation est due à la présence de l'Al qui est tj. employé dans la fusion des anodes dans le but de prévenir les soufflures. SPERY trouva, il y a qq. tps, qu'un alliage à parties égales d'Al et Ni se désagrège complètement qq. mois après la fusion. — *Electro-Chem. and Metallurgist*, 1903, 3, 106; Août. (*Laurent.*)

D. Tommasi, *Sur la réduction électrolytique du chlorate de potassium.* Mém. paru aux *C. r.*, voyez *Rép.*, 1903. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 482-483; 5/6. (*A. Granger.*)

André Brochet et **Georges Ranson**, *Sur l'électrolyse des sulfures alcalins.* Mém. paru aux *C. r.*, voyez *Rép.*, 1903. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 568-572; 20/6. (*A. Granger.*)

A. Brochet et **G. Ranson**, *Sur l'électrolyse des sulfures alcalino-terreux.* Mém. paru aux *C. r.*, voyez *Rép.*, 1903, 3, 369. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 572-575; 20/6. (*A. Granger.*)

A. Brochet et **G. Ranson**, *Sur l'électrolyse du sulfure de baryum avec diaphragme.* Mém. paru aux *C. r.*, voyez *Rép.*, 1903, 3, 369. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 575-578; 20/6. (*A. Granger.*)

M. G. Lévi, *Contribution à l'étude de la préparation électrolytique des persulfates.* L'aut. a étudié l'influence de la t. et de la nature des électrodes sur le rendement dans la préparation électrolytique du persulfate d'ammonium. D'après ses recherches, on peut conclure qu'en opérant sans diaphragmes on peut élever la t. jusqu'à 30° sans diminuer le rendement, et que la nature de la cathode n'a pas d'influence, tandis que celle de l'anode a beaucoup d'influence sur le rendement. — *G.*, 1903, 33, [11], 81-89; 14/9 : [30/4]. Karlsruhe, Inst. de chimie phys. et d'électrochimie de l'Ecole polytechn. (*Rossi.*)

J. Swinburne, *Traitement des minerais sulfurés par le chlore et par électrolyse.* Le procédé est basé sur les faits suivants : 1° Déplacement du S ou autres éléments de leurs combinaisons avec les métaux par Cl sec; 2° Substitution d'un métal par un autre dans un mélange de chlorures fondus par pptation avec un métal (ou alternativement l'électrolyse fractionnée d'un mélange de chlorures à l'état fondu); 3° Séparation de la gangue siliceuse du chlorure métallique final par dépôt et décantation et lavage des résidus par H^2O, ou distillation du chlorure; 4° Décomposition électrolytique du chlorure pour obtenir le métal et le Cl. Ce procédé permet le traitement des sulfures purs et donne encore de meilleurs résultats avec un mélange de sulfures réfractaires. Voici les réactions : 1° $ZnS + MS + VS + 3Cl^2 = ZnCl^2 + MCl^2 + VCl^2 + 3S$; 2° $ZnCl^2 + MCl^2 + VCl^2 + 2Zn = 3ZnCl^2 + M + V$; 3° $3ZnCl^2 = 3Zn + 3Cl^2$. L'aut. donne une description détaillée du procédé et donne les chiffres obtenus en prenant comme exemple les minerais de Broken Hill, en supposant l'énergie nécessaire au traitement fournie par l'eau, le gaz ou la vapeur. — *Electro-Chem. and Metallurgist*, 1903, 3, 68-85; Août. (*Laurent.*)

Fabrication électrique de l'acier. La fabrication de l'acier par ce procédé se fait en grand à Gysinde (Suède). Dans un four dont la charge est 180kg., on produit 600 à 700kg. par 24h.. L'usine utilise une chute d'eau avec une turbine de 300ch. sur l'arbre de laquelle est calée directement une dynamo. L'acier produit est d'excellente qualité, caractérisé par une grande uniformité et une grande dureté. La fabrication des aciers spéciaux (Tu, Mo, etc.) ne présente aucune difficulté par ce procédé. — *Electro-Chem. and Metallurg.*, 1903, 3, 105; Août. (*Laurent.*)

Richard Amberg, *Sur l'électrolyse des solutions alcalines de zinc.* Grâce aux travaux de Hantzsch et Rubenbauer, l'aut. a pu se rendre compte que, dans la pratique de sa méth. de pptation électrolytique de Zn, il fallait observer certains rapports entre les quantités d'alcali et de Zn. On peut remplacer avantageusement Pt par Ni comme cathode. Les résultats sont meilleurs avec NaOH et surtout avec KOH qu'avec AzH^3. L'aut. indique avec tous les détails les conditions les plus favorables à la bonne marche de l'électrolyse. — *B.*, 1903, 36, 2489-2494; [8/7], Techn. Hochsch. Aix-la-Chapelle. (*G. Laloue.*)

Raffinage électrolytique du Pb. C'est le procédé Betts. Le Pb est fondu en plaques de 45cm. sur 60 et de 2cm.,5 d'épaisseur. 28 cuves en cèdre, enduites d'une composition caoutchoutée, sont placées en séries de 7, chacune étant de 10cm. inférieure à la précédente. Une plaque en acier forme la cathode et les plaques en Pb l'anode. L'électrolyte est une sol. contenant du fluosilicate de Pb, de l'ac. hydrofluosilicique, avec addition subséquente de $PbCO^3$. Chaque cuve contient 22 anodes et cathodes arrangées et espacées de 5cm. Les cuves sont reliées en séries et utilisent un courant de 4000 amp. Le Pb est dissous de l'anode et déposé à l'état pratiquement pur à la cathode, laissant un squelette de Pb contenant ttes les impuretés : Cu, Au, Ag, etc. La sol. circule et, arrivée à la dernière cuve, est renvoyée à la 1re. Les anodes pesant 175kg. sont dissoutes en 8 jours. L'usine traite 7 tonnes de Pb par jour. — *Electro-Chem. and Metallurgist*, 1903, 3, 106; Août. (*Laurent.*)

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique théorique.

E. Knœvenagel, *Contribution à la connaissance de la nature des doubles liaisons.* L'aut. fait l'historique de la question, rappelant surtout la théorie des valences partielles de Thiele qui permet d'établir des rapports entre la substitution, la solution de la double liaison, sa transposition et les phénomènes de tautomérie et de desmotropie qui s'y rattachent. L'aut. a fait faire un pas de plus à la question en envisageant les *déplacements des atomes dans la molécule* et développant ainsi un plan de « *motostéréochimie* » (voy. aussi *A.*, 311, 194-240). Cette conception nouvelle permet de prévoir un très grand nombre d'isomères aussi bien dans la chimie aliphatique que dans la chimie aromatique; mais ces composés auront des propriétés extrêmement voisines et seront par suite très difficiles à découvrir. Il faut admettre aussi, en motostéréochimie, qu'une élévation de température

peut produire une dissociation « *spéciale* » qui sera en rapport direct avec ces *déplacements* hypothétiques. — *B.*, 1903, 36, 2803-2816; [14/7]. Lab. Univ. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

L. Henry, *Recherches sur les dérivés propyléniques.* Mém. paru dans *Bl. Acad.* (Bruxelles), 1903, 397-431. — *R.* (Pays-Bas), 1903, 22, 319-348. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Thoms et **C. Mannich**, *Sur la séparation d'eau chez les alcools secondaires à poids moléculaire élevé.* A l'occasion de leur étude des cétones de l'essence de rue (*B.*, 35, 2144), les aut. ont étudié la préparat. les propr. et les réact. des alcools second. qui s'y rattachent. Ils donnent de nouveaux détails de la préparat. des 2 carbinols, puis ils recherchent le sens de la scission d'eau sous l'influence de SO^4H^2 à 60 %.

La théorie prévoit l'un des deux modes suivants : $CH^3.CH(OH).CH^2.C^8H^{17} = CH^2 : CH.CH^2.C^8H^{17} + H^2O$ ou $CH^3.CH(OH).CH^2.C^8H^{17} = CH^3.CH : CH.C^8H^{17} + H^2O$ pour le nonylméthylcarbinol; les aut. ont constaté que c'est la seconde de ces réact. qui s'effectue, c'est-à-d. qu'il y a format. de double liaison entre le 2e et le 3e atome de carbone de la chaîne. Il y a en même temps format. d'une petite quantité (4 %) d'un carbure isomère $CH^2 : CH.CH^2.C^8H^{17}$, qui prend naissance d'après l'équat. I. De plus, les aut. ont constaté la format. d'une très faible quantité de l'éther $C^{22}H^{46}O$. La constitution du carbure $C^{11}H^{22}$ se formant d'après I fut établie par oxydation de ce dernier au moyen de MnO^4K en sol. à 4 %. L'acide isolé fut transformé en chlorure, puis en amide, qui purifié par cristallisat. possède le F. (98-99°) de l'amide pélargonique. — Suit la partie expérimentale. — *B.*, 1903, 36, 2544-2550; [14/7]. Pharm. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

W.-H. Perkin, *Action de l'acide nitrique sur le diméthylacétocétate de méthyle.* Le résumé de ce mémoire a déjà paru *Proc.*, 1903, 19, 204. — *Soc.*, 1903, 83, 1217-1263; Novembre. (*Ed. Salles.*)

C. Ulpiani, *Sur la synthèse des α-nitroéthers.* Par l'action de l'iodure de méthyle sur le sel d'ammonium de l'éther nitromalonique, on obtient une huile qui est l'*éther nitroisosuccinique :*

$$CH^3I + AzH^4 - \overset{COOC^2H^5}{\underset{COOC^2H^5}{C}} - AzO^2 = AzH^4I + CH^3 - \overset{COOC^2H^5}{\underset{COOC^2H^5}{C}} - AzO^2.$$

Celui-ci donne, avec l'alcoolate de sodium, le *sel de sodium de l'éther α-nitropropionique* $C^2H^5.COO.C(CH^3) : AzO.ONa$, qui crist. en aig. blanches sétacées, F. 200°. En traitant celui-ci par HCl, il ppte une huile qui bout à 190-195°, et qui est l'éther *α-nitropropionique.* $C^2H^5COO.C(CH^3).H.AzO^2$. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [1], 439-443; 6/6. Rome, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

H. Thoms et **C. Mannich**, *Sur le 2-aminoundécane et sur le 2-aminononane.* Ces deux comb. prennent naiss. par réduction des oximes de la nonylméthylcétone d'une part, de la heptylméthylcétone de l'autre et ce, dans les deux cas, au moyen de Na en solut. alcoolique et en présence d'ac. acétique. La temp. favorable à la réact. est comprise entre 70 et 75°.

Le *2-aminoundécane* est un liq. incol. $Eb.^{26} = 113-114°$; il a une réact. fortem. alcaline; fixe rapidem. CO^2 et attaque les organes respiratoires. Le chloroplatinate corresp. crist. en tablettes dans l'eau ch.; il noircit sans fondre à 240°. Le picrate fond à 111°; il est à peu près insol. dans H^2O.

Le *2-aminononane* forme une huile incol. à réact. alcal.; $Eb.^{11} = 69-69°,5$. Le chlorhydrate corresp. est déliquesc.; le chloroplatinate, $C^{18}H^{44}Az^2PtCl^6$, crist. en aig. dans de l'eau acidulée par HCl. Il noircit à 215° environ. — *B.*, 1903, 36, 2554-2555; [14/7]. Pharm. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Arthur Rosenheim, Willy Lœwenstamm et **Ludwig Singer**, *Sur les combinaisons de l'éther acétacétique et de l'acétylacétone avec les chlorures métalliques.* (IIIe Mémoire sur les comb. moléc. des halogénures inorg.; voyez aussi *B.*, 34, 3377, et 35, 1115.) Les aut. ont étudié l'act. d'une série de comb. org. sur les chlorures et bromures de Mo, Wo, Si, Ti, Sn, Th, B, Fe et Pt, mais dans ce IIIe mémoire ils ne rendent compte que des expériences entreprises avec l'éth. acétylacétique et l'acétylacétone. Nous ne donnerons ici qu'un exemple de ces réactions, soit avec Si. Lorsqu'on aj. à une solut. bouill. de 1 mol. de tétrachlorure de Si dans l'éth. une solut. éth. de 3 mol. d'acétylacétone et qu'on continue de chauffer jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dégagt de HCl, il y a format. du composé $[(CH^3CO)^2CH^2]$ SiCl, HCl, déjà décrit par Dilthey (*B.*, 36, 923 et 1595); c'est une poudre crist. bl. Le même procédé opératoire a donné, lorqu'on a remplacé l'acétylacétone par l'éth. acétacétique, la comb. $[(CH^3.CO)(C^2H^5O^2C)CH^2]$ SiCl, HCl, cristall. en prismes et de F. 96-98° avec décomp.; sol. dans chlf.; H^2O à fr. la décomp. en éth. acétacétique et ac. silicique colloïdal. — Le tétrabromure de Si donne dans les mêmes condit. des comp. tout à fait analogues. — *B.*, 1903, 36, 1833-1839; [27/5]. Berlin N. (*G. Laloue.*)

P. Pétrenko-Kritchenko et **E. Kestner**, *Sur la réaction des cétones avec le bisulfite de potassium.* Les cétones en sol. dans l'alcool aq. (à 30 %) étaient traitées par SO^3KH à la températ. ord.; au bout d'une h. on déterminait la proport. combinée, en se basant sur ce que les produits de la comb. ne sont pas oxydés par I. On a retrouvé certaines règles relatives aux autres réact. des cétones: 1° Les atomes de C abaissent d'autant plus la vitesse de comb. qu'ils sont plus voisins du groupe CO ; 2° Les cétones cycliques, à l'exception de l'acétyltriméthylène, ont une vitesse de réact. plus grande que les cétones corresp. à chaînes ouvertes. — La comb. de SO^3KH avec les cétones est réversible. Ces composés étant abandonnés avec de l'alcool à 30 % à la t. ord., au bout d'une h., on

titrait avec I la quant. de bisulfite mis en liberté; p. ex., avec le composé de l'acétone, 50 °/₀ du bisulfite était rendu libre. — Ж., 1903, 35, 406. Odessa, Université. (*Corvisy.*)

P. Pétrenko-Kritchenko et **A. Konchine**, *Influence du milieu sur la vitesse de réaction de quelques cétones avec la phénylhydrazine.* Les sol. de cétone et de phénylhydrazine étaient centinormales et la températ. était 15-18°. Le tableau suivant, qui donne les proport. transformées en une heure, montre l'influence du milieu :

	Benzène	Nitrobenzène	Ligroïne	Ac. acétique
$CH^3.CO.CH^3$	28,9	34,9	55,3	65,2
$C^2H^5.CO.C^2H^5$	2,2	8,2	9,3	48,7
$CH^2.CH^2$ / $CH^2.CH^2$ > CO	10,8	10,6	31,3	83,8
CH^2 < $CH^2.CH^2$ / $CH^2.CH^2$ > CO	67,2	44	64,5	64
$CH^2.CH^2.CH^2$ / $CH^2.CH^2.CH^2$ > CO	17,4	22,8	31,5	76,8

— Ж., 1903, 35, 404. Odessa, Université. (*Corvisy.*)

C. Mannich, *Transformation de la nonylméthylcétone en son isomère, l'octyléthylcétone.* En traitant la *2-undécine*, $CH^3.C : C.C^8H^{17}$ à froid par SO^4H^2 à 94 °/₀ il y a format., d'après $CH^3.C : C^8H^{17} \rightarrow CH^3.CO.CH^2.C^8H^{17}$ ou $CH^3.CH^2.CO.C^8H^{17}$, d'un mél. de 2 cétones isomères, la nonylméthylcétone et l'*octyléthylcétone*. On les sépare au moyen du bisulfite de soude, avec lequel la dernière cétone ne se combine pas. L'octyléthylcétone est un liq. d'odeur agréable se solidifiant à +4°,5. $Eb._{11} = 104\text{-}106°$. Oxydée au moyen de CrO^4K^2 et SO^4H^2, elle fournit surtout de l'ac. caprylique, ce qui permet de fixer sa constitution. Br donne des prod. de substitut. — *B.*, 1903, 36, 2551-2553; [14/7]. Pharm. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

H. Thoms et **C. Mannich**, *Sur la condensation de cétones aliphatiques à poids moléculaire élevé, pour former des combinaisons du type de l'oxyde de mésityle.* Par condensation de 2 mol. de nonylméthylcétone, il y a format. d'une *cétone* non saturée de formule $C^9H^{19}C(CH^3) : CH.CO.C^9H^{19}$. La condensation s'opère par act. de HCl sec prolongée durant 6 semaines. La cétone est distillée dans le vide et constitue un liq. incol. à odeur faible. $Eb._{10} = 214\text{-}216°$. $D_{15} = 0{,}8514$. Ne se comb. pas avec le bisulfite de Na. HCl donne un prod. d'addit. volatil avec décomposit. La présence d'un groupement carbonyle fut démontrée au moyen de l'amidoguanidine, parce que les semicarbazone, oxime et hydrazone sont volatiles. Le picrate de la *comb. amidoguanidinique* $C^{29}H^{49}O^7Az$ crist. en j. dans l'alc. méthyl; il a pour F. 125-126°. En la chauff. avec SO^4H^2 à 60 °/₀, la cétone ci-dessus donne à nouveau la nonylméthylcétone. Par oxydation au moyen de MnO^4K, il y a format. d'ac. caprinique, de CO^2 et d'ac. acét. en pet. quant. Si l'oxydation s'effectuait comme avec l'oxyde de mésityle, on devrait constater la format. d'un ac. à 12 atomes de C, mais cela n'a pas été constaté. D'une fac. analogue, l'heptylméthylcétone fournit une *cétone* $C^7H^{15}C(CH^3) : CH.CO.C^7H^{15}$. Le picrate de la comb. amidoguanidinique corresp. fond. à 130-131°. — *B.*, 1903, 36, 2555-2558; [14/7]. Pharm. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

M. Kohn, *Etude de l'alcool de la diacétone et de l'oxyde de mésityle.* L'alcool de la diacétone, traité par une sol. d'hypobromite de potasse à la t. ord., fournit l'ac. β-oxyisovalérique : $(CH^3)^2.C(OH).CH^2.CO.CH^3 \rightarrow (CH^3)^2C(OH).CH^2.COOH$. Ce dernier a été caract. par son sel d'Ag et par le prod. de sa distill. avec H^2SO^4 dil., l'ac. diméthylacrylique $(CH^3)^2.C:CH.COOH$, F. 69-70°. Par l'act. de KOBr sur l'oxyde de mésityle, il se forme direct. l'ac. diméthylacrylique : $(CH^3)^2C:CH.CO.CH^3 \rightarrow (CH^3)^2.C:CH.COOH$; l'aut. en a préparé le dibromure. — *M.*, 1903, 24, n° 9, 765-72; Novembre. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

A. Hochstetter et **M. Kohn**, *Action de la méthylamine et de la diméthylamine sur l'oxyde de mésityle.* La méthylamine et la diméthylamine (en sol. aq. à 33 °/₀) réagissent déjà à la t. ord. sur l'oxyde de mésityle pour donner la méthyldiacétonamine $(CH^3)^2.C(AzH.CH^3).CH^2.CO.CH^3$ (oxime, F. 57-59°), et la diméthyldiacétonamine $(CH^3)^2C[Az(CH^3)^2]CH^2.CO.CH^3$ (oxime, F. 46-47°). Les deux bases cétoniques ainsi formées se décomp. par chauffage en leurs deux constituants. Les oximes fourn. des oxalates neutres caract. — *M.*, 1903, 24, n° 9, 773-82; Novembre. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

L. Vanzetti et **A. Coppadoro**, *Synthèse électrolytique de l'acide glutarique.* Les aut. ont appliqué une méthode analogue à celle de Miller et Hofer pour la synthèse de l'éther adipique. En faisant l'électrolyse d'un mélange de malonate et de succinate d'éthyle et potassium, les anions donnent lieu à la réaction :

$$\begin{matrix} OOC - CH^2 - COOC^2H^5 \\ OOC - CH^2 - CH^2 - COOC^2H^5 \end{matrix} = 2CO^2 + CH^2 \begin{matrix} CH^2 - COOC^2H^5 \\ CH^2 - COOC^2H^5 \end{matrix}$$

On obtient ainsi l'éther glutarique, avec de l'éther succinique et adipique. L'électrolyse doit être faite avec électrodes de platine et diaphragme, en employant à la cathode une sol. de carbonate de potassium dans laquelle on fait passer un courant de CO^2, et en refroidissant pour ne pas dépasser 30°. Le courant employé est de 10ᵛ· et 3-5 ampères. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [11], 209-215; 6/9. Milan, Lab. de chim. org. de l'Ecole sup. d'agric. (*Rossi.*)

E. Erlenmeyer jun., *Action de l'ammoniaque sur un mélange de deux acides α-cétoniques.* L'aut. a continué les recherches commencées par lui et KUNLIN (*A.*, 307, 146). Il a pu, sous l'act. de AzH^3, combiner deux ac. α-cétoniques différents. Lorsqu'on fait réagir l'ac. pyruvique sur une sol. d'ac. glyoxylique neutralisée préalablement par AzH^3, il se prod. la réact. suiv. : $HOOC.CHO + AzH^3 + CH^3.CO.COOH = HOOC.CH^2.AzH.CO.CH^3 + H^2O + CO^2$, qui indique départ de CO^2 et format. *d'acétylglycocolle* de F. 206°.

Avec l'ac. *phénylpyruvique* l'aut. n'a jamais pu réaliser la réact. corresp. à celle ci-dessus. Il y a dans ce cas format. de phénacétylphénylalanine, $C^6H^5.CH^2.CH.(AzH.CO.CH^2.C^6H^5).COOH$. — *B.*, 1903, 36, 2525-2526 ; [13/7]. Chem. Inst. Erlenmeyer et Kreutz, Strasbourg. (*G. Laloue.*)

Otto Schmidt, *Recherches physico-chimiques sur les amido-acides organiques.* (*Constitution des nitrosoalkyluréthanes, des amido-acides, de l'anthranile ; correspondances entre les points d'ébullition des amido-acides ; analogie entre les formylamines et les nitrosamines*). Dans ce long mémoire l'aut. cherche à établir définitivement la constitution des acylamines libres (question qui jusqu'ici n'avait pas été résolue de façon satisfaisante). De plus, l'aut. étudie la capacité de réact. du reste acylique dans les acylamines. — *B.*, 1903, 36, 2459-2482 ; [Juin]. Chem. Inst. Univ. Bonn. (*G. Laloue.*)

E. Erlenmeyer jun., *Synthèse de la cystine.* Lorsqu'on chauffe l'éth. C-formylhippurique, $C^6H^5.CO.AzH.CH(CHO).COOC^2H^5$ (voy. *B.*, 35, 3769) il donne par réduct. *l'éth. monobenzoylsérinique*, $C^6H^5CO.AzH.CH(CH^2.OH)COOC^2H^5$. Celui-ci, chauffé pendant 6h. avec P^2S^5 à 120°, dégage H^2S et donne *l'eth. benzoylthiosérinique*, $C^6H^5CO.AzH.CH(CH^2.SH).COOC^2H^5$, qui chauffé pendant 8h. avec HCl conc. donne la *cystéine* ou *thiosérine*, $AzH^2.CH(CH^2SH).COOH$. Lorsqu'on fait passer un courant d'air dans la solut. du mercaptan additionnée de qq. gouttes de $FeCl^3$, il s'est alors formé de la cystine : $HOOC.CH(AzH^2).CH^2.S.S.CH^2.CH(AzH^2).COOH$. Ce mode de format. confirme donc la formule donnée par FRIEDMANN pour la cystine. — *B.*, 1903, 36, 2720-2722 ; [27/7]. Strasbourg. (*G. Laloue.*)

Hugo Voswinckel, *Sur les hydrazidines.* (Voy. aussi *B.*, 35, 3272). — *B.*, 1903, 36, 2483-2487 ; [6/7]. Techn. Hochschule, Berlin. (*G. Laloue.*)

R. Caven, *Amidines phosphoriques.* Voyez *Soc.*, 1903, 83, 1045.— *Proc.*, 1903, 19 ; 14/11. (*Ed. Salles.*)

I. Pfeiffer, *Action de l'urée et de la thio-urée sur le chlorure de chrome hydraté.* Lorsqu'on évapore une solut. aqueuse de 5gr. de chlorure de Cr et 6gr.,75 d'urée, qu'on pulvérise le résidu et qu'on le chauffe ensuite avec de l'eau jusqu'à dissolut. du magma vert qui s'était formé, on obtient le *hexa-urate chlorochromique*, $[Cr(OCAz^2H^4)^6]Cl^3.3H^2O$, qui se sépare de la solut. filtrée sous forme de longues aig. grisâtres, transparentes. Des essais tentés en vue de préparer des sels de Cr analogues avec la méthylurée et le biuret sont restés sans résultat. Avec la thio-urée au contraire on obt. fac. le *trithio-urate chlorochromique* $[Cr(SCAz^2H^4)^3Cl^3]$ sous forme de crist. brun foncé, diffic. sol. dans les solvants org. et qui se décomp. sous l'act. de l'eau ou bien lorsqu'on les chauffe à 120°. — *B.*, 1903, 36, 1926-1929 ; [10/6]. Lab. Univ. Zürich. (*G. Laloue.*)

C. Harries, *Contribution à la connaissance de l'acétyltriméthylène.* Le travail que SCHEDA effectua sur ce sujet fut fait sous la direction de HARRIES, mais ce dernier ne pensait pas que SCHEDA le publierait sans lui avoir fait revoir l'ensemble du travail et il se voit maintenant obligé de faire quelques rectifications. Ainsi SCHEDA n'a pas eu connaissance de ce que WAGNER a déjà montré l'identité entre le *trihydrométhylène-furfurane* et *l'acétyltriméthylène* ; l'aut. avait engagé SCHEDA à entreprendre ce travail non pour identifier ces deux comb. et fixer leur forme de constitut., mais pour arriver à savoir si l'acétyltriméthylène, de même que l'oxyde de mésityle, est capable de donner naiss. à deux oximes stéréoisomères. La solut. de cette dernière question aurait permis d'émettre des considérat. sur l'analogie entre les liaisons éthylénique et triméthylénique. L'exp. a montré que l'acétyltriméthylène ne donne jamais qu'une seul oxime ; l'aut. reviendra sur cette étude. — *B.*, 1903, 36, 1795-1797 ; [23/5]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Giacomo Ciamician et **P. Silber**, *Actions chimiques de la lumière.* Rectification au sujet de leur dernier mémoire (*B.*, 36, 1577) dans lequel ils avaient omis de dire que leur triphénylglycol (F. 168°) a déjà été décrit par GARDENZ ; ce dernier cependant indiquait F. 164° avec décomp. et les aut. n'ont pu constater cette décomp. — *B.*, 1903, 36, 1953 ; [29/5]. (*G. Laloue.*)

Emil Fischer et **Max Slimmer**, *Recherches sur la synthèse asymétrique.* Mémoire faisant suite aux *Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin*, 1902, 557, où les aut. ont décrit comme optiquem. actif le *o-oxyphényléthylcarbinol*, $HO.C^6H^4.CH(OH).C^2H^5$. Ils ont constaté depuis que ce corps est un mélange de carbinol inactif et d'un prod. très actif se prenant sous l'action du fr. en une masse résineuse. Par suite de cette constatation, le problème de la synthèse asymétrique reste à considérer comme non encore résolu. — *B.*, 1903, 36, 2575-2587 ; [6/7]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Auguste Klages, *Sur le propénylbenzène* (*Réponse à* M. KUNCKELL). L'aut. a préparé récemment le *propénylbenzène*, $C^6H^5.CH:CH.CH^3$ (*B.*, 35, 2252) par act. de la pyridine sur le 1-chloropropylbenzène, $C^6H^5.CHCl.CH^2.CH^3$. — KUNCKELL et DETTMAR (*B.*, 36, 771) l'ont préparé en réduisant le α-chloro-β-bromopropénylbenzène, $C^6H^5.CCl.CBr.CH^3$, au moyen de Na et alcool. Ces derniers indiquent $D^{15} = 0,908$ et Eb. = 167-170°. L'aut. trouva d'abord la même D, mais refaisant

depuis des essais en plus grand, il trouva une D plus élevée et Eb. de 8 à 9° plus haut. L'aut. s'explique ce fait en admettant que le carbure préparé au moyen du procédé à la pyridine peut contenir un peu de phényltriméthylène : $C^6H^5.CHCl.CH^2.CH^3 \rightarrow C^6H^5.CH.CH^2.CH^2$, composé qui a D et Eb > la comb. à chaîne ouverte. — *B.*, 1903, 36, 2572-2574 ; [14/7]. Lab. Univ. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

E. Bourgeois et **K. Petermann**, *De l'influence du soufre et des groupes sulfurés sur l'ordre de substitution des atomes d'hydrogène dans les noyaux cycliques.* (Comm. prélimin.). Dans le sulfure de phényle, les at. de H en para par rapport au S sont les plus aptes à la subst. ; ensuite viennent les at. en ortho. Le S semble exercer sur H des noyaux benzéniques la même influence que les halogènes, que O des groupes énoliques, et que Az des rad. amides. — *R.* (Pays-Bas), 1903, 22, 349-355. Liège, Inst. de Chim. gén. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A.-E. Hunter et **F.-S. Kipping**, *Quelques sels des d et l-α-phényléthylamines.* Par crist. fract. du d-bromocamphresulfonate de la dl.-base, on obtient un sel F. 206-207°. Le d-bromocamphresulfonate de l-phényléthylamine, décomposé par l'hydrate de baryte et régénéré en partant de ses constituants acide et base, puis cristallisé, donne des fractionnements n'ayant pas des rotations spécifiques bien différentes. La même opération, réalisée avec le d-chlorocamphresulfonate de la l-base, montra que les premières et dernières fractions cristallisées avaient pratiquement la même rotation spécifique.

Les sels obtenus en combinant l'ac. camphresulfonique de Reychler avec les dl- et l-bases ont des points de fusion différant peu et des pouvoirs rotatoires spécifiques à peu de chose près semblables.

Le dérivé benzoylé préparé en partant de la l-base est optiquement inactif. — *Soc.*, 1903, 83, 1117-1132 ; Octobre. Nottingham, University College. (*Ed. Salies.*)

F. Ullmann, *Sur un nouveau mode de formation de dérivés de la diphénylamine.* (*Communicat. provisoire.*) L'aut. a essayé de transformer, au moyen de la réaction indiquée par lui (*B.*, 34, 2174), l'ac. o-chlorobenzoïque en ac. diphénique. Comme on n'arrive pas à un résultat satisfaisant lorsqu'on chauffe le 1er de ces ac. avec Cu, l'aut. a essayé d'opérer la transformat. en sol. dans l'aniline. Lorsqu'à une solut. bouill. de l'ac. o-chlorobenzoïque dans l'aniline on ajoute peu à peu de la poudre de Cu, cette dernière se dissout. On élimine l'aniline par HCl dilué et il reste une masse crist. brune, presqu'entièrem. sol. dans AzH^3 et crist. de cette solut., après acidulation, en crist. j. de F. 181°. Ce prod. est identique à l'*ac. phénylanthranilique* de Graebe et Lagodzinski (*A.*, 276, 45). La format. si facile de cet ac. n'a lieu qu'en présence de Cu. Tous les autres agents de condensat. ont été essayés et ne provoquent pas la même réact. Cette réact. d'ailleurs peut s'étendre à d'autres amines aromatiques. Ainsi l'o-toluidine donne de l'ac. o-tolylanthranilique avec un rendement de 90 %. — *B.*, 1903, 36, 2382-2384 ; [17/6]. Lab. Univ. Genève. (*G. Laloue.*)

S. Gadomska et **H. Decker**, *Sur des sels diméthyldiphénylammonium.* Au contraire de CH^3I, le sulfate de diméthyle réagit à 140-150° avec la méthyldiphénylamine ; on fond pend. 2h. ; la masse obtenue se compose surtout de méthylsulfate de diméthyldiphénylammonium. Les aut. en décrivent les propriétés et quelques dérivés. — *B.*, 1903, 36, 2487-2489 ; [7/7]. Lab. Univ. Genève. (*G. Laloue.*)

Otto Stillich, *Action de l'anhydride acétique et de l'acide sulfurique sur la nitroamidobenzyl-p-nitraniline.* — *B.*, 1903, 36, 3115-3121 ; [15/5]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Friedrich J. Alway, *Sur le m-nitronitrosobenzène.* Pour préparer ce composé, on aj. 6cc. d'ac. acét. à une solut. de 5gr. de m-dinitrobenzène dans 50cc. d'alcool, puis, par petites fractions, on ajoute 3gr. de poudre de Zn, additionne de 75cc. d'eau et verse dans 200cc. d'une solut. de $FeCl^3$ à 10 %. Le tout est alors distillé à la vapeur. Les 1ers 80cc. sont verts ; lorsqu'on les additionne d'eau ils abandonnent le *m-nitronitrosobenzène* sous forme de ppté bleu vert. Sa form. est $AzO^2.C^6H^4.AzO$. Repris par l'alcool il se présente en poudre, F. 85°, se colorant en j. au contact de l'air. L'aniline en solut. alcool-ac. acétique donne le *m-nitroazobenzène*, $AzO^2.C^6H^4.Az:Az.C^6H^5$, aig. orangées, F. 81-82°. — *B.*, 1903, 36, 2530-2531 ; [15/7]. (*G. Laloue.*)

H. Euler, *Sur les produits de saponification des diazo-esters.* Ces corps ont été étudiés par Bamberger (*B.*, 28, 225) qui les envisagea d'abord comme des éthers *norm.* Bientôt après (*B.*, 28, 829) des considérations théoriques l'obligèrent à ranger ces corps dans la série *iso.* Au contraire, Hantzsch (*A.*, 325, 232) considère les diazo-esters comme des comb. *anti*-diazotées. L'aut. a essayé, sur la prière de Bamberger, d'élucider cette question ; il étudia pour cela la façon de se comporter des prod. de saponificat. des *éth. diazo-* et *bromodiazo-benzèneméthylique*, vis-à-vis de l'α- et du β-naphtol. Ces recherches confirment les résultats auxquels était arrivé Bamberger. Pour la part. expérimentale, nous renvoyons à l'original. — *B.*, 1903, 36, 2503-2508 ; [10/7]. Högskola, Stockholm. (*G. Laloue.*)

Julius Stieglitz et **Richard B. Earle**, *La « transposition de* Beckmann *». Ethers stéréoisomériques des acides chloroimidés.* Les modifications α et β du chloroimido-m-nitrobenzoate de méthyle présentent une différence apparente à l'œil nu dans la structure cristalline ; les poids molec., déterminés par la méthode cryoscopique en employant le benzène comme solvant, sont : pour α 206, pour β 202,5, et pour un mélange des deux, 216. Pour les points de fusion : chaque isomère ajouté à l'autre abaisse fortement le point de fusion. Chaque corps après fusion donne toujours le même point de fusion ; il n'y a donc pas de transformation. — *Am.*, 1903, 30, n° 5, 399-412 ; Novembre. (*E. Theulier.*)

W. Alberda van Ekenstein et **J.-J. Blanksma**, *Sur quelques hydrazones dérivées de la paranitrophényl- et de la paradinitrodibenzylhydrazine.* p-Nitrophénylhydrazones de la diéthylcétone, crist. jaunes, F. 141°; de l'éthylméthylcétone, F. 128°; du glucose, crist. jaunes, F. 185°; du mannose, 2 isomères, F. 190° et 202°; du fructose, crist. jaunes, F. 176°; du galactose, F. 192°; du xylose, F. 156°; du benzaldéhyde, F. 199°; de l'o-nitrobenzaldéhyde, F. 250°; du p-tolylaldéhyde, F. 198°; du salicylaldéhyde, F. 225°; — p-Nitrodibenzylhydrazones du glucose, F. 142°; du galactose, F. 153°; du fructose, F. 112°; de l'o-nitrobenzaldéhyde, F. 120°; du p-tolylaldéhyde, F. 163°; du salicylaldéhyde, F. 183°. — *R.* (Pays-Bas), **1903**, **22**, 434-439, [Août 1903]. Amsterdam, Labor. du Ministère d. finances. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Bourgeois et **K. Petermann**, *Sur quelques dérivés du sulfure de phényle.* L'ac. sulfurique en agissant à 100° sur le sulfure de phényle donne l'ac. di-p-sulfonique du sulfure de phényle $(HO^2S)(4).C^6H^4.S(1).C^6H^4.(SO^3H)(4)$, crist. très hygroscop. Les aut. ont prép. et décrivent le chloro-anhydride, F. 159°, l'éther méthylique, F. 118°, la di-p-sulfamide $S(C^6H^4.SO^2.AzH^2)^2$, F. 195°, la sulfanilide, F. 212°,5, l'ac. di-p-sulfureux $S(C^6H^4SO^2H)^2$, F. 107°, le di-p-thiol $S(C^6H^4.SH)^2$, F. 116°,5, Eb. 147°,5-148°,5 à 11,5 millim., l'anhydride di-p-chlorosulfonique de la sulfobenzide $(ClO^2S).C^6H^4.SO^2.C^6H^4(SO^2Cl)$, l'anhydride di-o-chlorosulfonique du sulfure de phényle $ClO^2S.C^6H^4.S.C^6H^4.SO^2Cl$. — *R.* (Pays-Bas), **1903**, **22**, 356-366. Liège, Inst. Chimie gén. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J.-C.-W. Frazer, *Etude comparative des acides métasulfamine-benzoïques faits par différentes méthodes.* Les points de fusion diffèrent beaucoup suivant les auteurs. La diamide métasulfobenzoïque est transformée en chlorure par PCl^5, puis celui-ci est traité par AzH^3; la diamide obtenue est saponifiée et le produit acidifié. On obtient l'ac. métasulfaminebenzoïque, dont les cristaux fondent à 238°. La diamide métasulfobenzoïque, traitée par PCl^5, donne le chlorure de métasulfaminebenzonitrile, qui avec l'eau chaude donne le nitrile de l'ac. métasulfaminebenzoïque; cette substance, bouillie avec la KOH diluée et acidifiée, donne un abondant ppté duquel on peut faire crist. l'ac. sulfaminé, F. 237°-238°. L'ac. métasulfaminebenzoïque obtenu à l'aide de l'ac. paratoluidine-métasulfonique, en passant par le diazo, fond à 237°,5-238°,5. L'ac. métasulfamine-benzoïque fut obtenu en traitant l'ac. parabromométatoluènesulfonique par réduction, et le produit obtenu par PCl^5, puis par AzH^3; la métatoluènesulfone obtenue est oxydée par l'ac. chromique et l'ac. métasulfaminebenzoïque obtenu est purifié; F. 237°,5-238°. Cet ac. fut obtenu également en partant du chlorure de métasulfone de l'ac. benzoïque traité par AzH^3; il fond encore à 237°,5. Il faut qu'il soit chauffé vivement à 237°-238°; quand il est chauffé lentement, il subit un changement et il fond alors à 215°. — *Am.*, **1903**, **30**, n° 4, 323-330; Octobre. (*E. Theulier.*)

J.-C.-W. Frazer, *Sur les relations entre la couleur, la composition et la constitution des sels alcalins des nitrophénols.* L'auteur se résume ainsi :

1° D'une façon générale, on peut dire que les orthonitrophénolates alcalins possèdent une couleur qui est très proche du rouge extrême de l'échelle chromatique, tandis que les métanitrophénolates viennent après et les paranitrophénolates sont les plus éloignés du rouge extrême.

2° Il y a une graduation de coloration dans le cas de chaque série de nitrophénolates et l'accroissement de coloration est plus petit que celui du poids atomique. Ceci n'est pas très notable avec les paranitrophénolates; on note seulement une petite différence de couleur en passant d'un sel à l'autre dans les séries.

3° De même, l'eau de crist. cause un petit changement de coloration dans les paranitrophénolates, tandis que le changement de coloration dû à l'eau de crist. est plus grand dans le cas des orthonitrophénolates; ensuite viennent les métanitrophénolates.

4° Le paranitrophénol et le métanitrophénol ont le pouvoir de former des sels acides, tandis que l'orthonitrophénol n'en donne pas.

5° Les orthonitrophénolates déshydratés sont tous rouges; ceci est vrai aussi pour les métanitrophénolates à un degré moindre.

6° Les paranitrophénolates, à l'exception du sel de sodium, sont jaunes à froid à l'état anhydre. Le sel de sodium est rougeâtre.

7° Les nitrocrésolates sont tous rouges, bien que pas aussi foncés que les orthonitrophénolates. Dans le cas des nitrocrésolates la variation de couleur d'un sel à l'autre est moindre que dans le cas des ortho et métanitrophénolates. L'eau ne cause pas un aussi grand changement de coloration des nitrocrésolates et des paranitrophénolates que dans le cas des autres nitrophénolates. — *Am.*, **1903**, **30**, n° 4, 309-323; Octobre. (*E. Theulier.*)

S. Ruhemann, *Condensation des phénols avec les éthers d'acides non saturés.* L'éther monométhylé du résorcinol, réagissant sur le chlorofumarate d'éthyle, donne outre le m-méthoxyphénoxyfumarate d'éthyle une substance orangée $C^{18}H^{12}O^6$, à laquelle on peut donner le nom de diméthoxybisbenzaronyle. Ce corps a des propriétés analogues à celles du binaphtaronyle; ils se comportent également vis-à-vis de l'action de la poudre de zinc et de l'ac. acétique.

L'éther monométhylé du résorcinol se comporte comme les autres phénols vis-à-vis du phénylpropiolate d'éthyle et donne du m-méthoxy-β-phénoxycinnamate d'éthyle $CH^3.O.C^6H^4.O.C(C^6H^5):CH.CO^2C^2H^5$.

L'aut. donne deux nouvelles formules de constitution pour le naphtaronylacétate d'éthyle et le bisnaphtaronyle. — *Soc.*, **1903**, **83**, 1130-1135; Octobre, et *Proc.*, **1903**, **19**, 201; 14/11. Cambridge; Gonville and Caius College. (*Ed. Salles.*)

K. Auwers et **G. Keil**, *Sur des cétones cycliques préparées à partir du chloroforme et des phénols.* (III) (voy. aussi *B.*, **35**, 465 et 4207.). — *B.*, **1903**, **36**, 1861-1877; [2/6]. Chem. Inst. Greifswald. (*G. Laloue.*)

K. Auwers, *Sur la formation de dérivés du diphénylméthane à partir des pseudophénols et des combinaisons qui s'y rattachent.* L'aut. montre que les soi-disant dérivés stilbéniques obtenus à partir des pseudophénols sont en réalité des dérivés du diphénylméthane. — *B.*, 1903, 36, 1878-1893; [2/6]. Chem. Inst. Greifswald. (*G. Laloue.*)

R.-D. Boyd, *Action du trichlorure de phosphore sur les éthers aromatiques du glycérol* (II). La réaction a été étudiée dans le cas où le trichlorure est dans la proportion d'une mol. pour deux ou trois d'éther. Dans le premier cas, avec le di-o-tolyléther, 56 % de trichlorure sont convertis en phosphite de bis-di-o-tolyloxyisopropyle et 12 % en ac. di-o-tolylisopropylphosphoreux. Dans le second cas, avec le même éther, la production de phosphite de bis-di-o-tolyloxyisopropyle correspond à 75 % de trichlorure, et il n'y a pas de quantité appréciable d'ac. di-p-tolyloxyisopropylphosphoreux formé.

En partant du β-hydroxy-αγ-di-m-tolyloxypropane, l'aut. a obtenu cristallisé un phosphite de bis-di-p-tolyloxyisopropyle. Les phosphites de bisdiaryloxyisopropyle sont instables et sans réaction acide. On a pu préparer les sels d'aniline et de p-toluidine de l'ac. di-p-tolyloxyisopropylphosphoreux. — *Soc.*, 1903, 83, 1135-1141; Octobre. Southampton, Hartley, University College, Chemical Department. (*Ed. Salles.*)

E. Knœvenagel et **W. Heckel**, *Sur la façon de se comporter du benzhydrol, lorsqu'on le chauffe seul et en présence de mousse de palladium.* Lorsqu'on chauffe le benzhydrol à 280°-297°, il y a départ d'H. En 2h. il y a départ de 25 % de la théorie. La mousse de palladium accélère de beaucoup la décomposit., qui d'ailleurs commence alors déjà à 200°. Dans les deux cas, il ne se prod. que départ de H^2 et format. de benzophénone. — *B.*, 1903, 36, 2816-2822; [17/7], Lab. Univ. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

E. Knœvenagel et **W. Heckel**, *Sur la façon de se comporter du benzhydrol, lorsqu'on le chauffe en présence de cuivre en poudre.* Dans ce cas les prod. signalés déjà par Nef prennent naissance. Ostwald d'ailleurs a déjà attiré l'attention sur la possibilité de ce fait que les divers catalyseurs peuvent exercer une action différente. En présence de Cu la réact. s'opère suivant l'équat. :

$$2(C^6H^5)^2 : CHOH = H^2O + [(C^6H^5)^2CH]^2O,$$

lorsqu'on ne chauffe pas trop. A 290° au contraire il se passe aussi la réaction simple provoquée par la mousse de palladium : $(C^6H^5)^2 : CH.OH = H^2 + (C^6H^5)^2CO$ et il est probable que la décomposition dans ce cas ne s'effectue pas sans réactions secondaires. — *B.*, 1903, 36, 2823-2829; [14/7]. Lab. Univ. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

E. Knœvenagel et **A. Tomasczewski**, *Sur la façon de se comporter de la benzoïne aux températures élevées et en présence de substances agissant catalytiquement.* Les aut. ont opéré en présence de mousse de palladium et pensent que ces quatre équat. rendent compte du mode de décomposit. :

1 $C^6H^5.CH(OH).CO.C^6H^5 = C^6H^5.CO.CO.C^6H^5 + H^2$
2 $C^6H^5.CH(OH).CO.C^6H^5 = C^6H^5.CH(OH).C^6H^5 + CO$
2 *bis* $C^6H^5.CH(OH).C^6H^5 = C^6H^5.CO.C^6H^5 + H^2$
3 $C^6H^5.CH(OH).CO.C^6H^5 = 2C^6H^6 + CO.$

— *B.*, 1903, 36, 2829-2848; [14/7]. Lab. Univ. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

Johannes Thiele et **Fritz Straus**, *Sur l'addition de HCl gazeux à la dibenzalacétone.* On verse 100cc. d'éther anhydre sur 10gr. de la cétone ci-dessus et l'on fait arriver à la surface de l'éth. du gaz HCl. Au bout de 10′ il y a solut. complète et le liq. est coloré en j. foncé; bientôt après il cristallise du *monochlorhydrate de dibenzalacétone* (*cinnaményl-β-chlorobenzylcétone*), $C^6H^5.CH : CH.CO.CH^2.CHCl.C^6H^5$. En purifiant ce prod. brut qui est j. par lavage à l'éth., il devient incolore. De l'éth. ou de CS^2 il crist. en tabl. fondant avec décomposit. partielle entre 84 et 95°, suivant la rapidité avec laquelle on les chauffe. Chauffé dans le vide, ce prod. redonne la dibenzalacétone et HCl. Traité par HCl en dissolut. dans l'éth., il donne le *dichlorhydrate* corresp. déjà décrit par Vorlænder et Mumme (*B.*, 36, 1473); c'est un corps rouge peu stable. Le *dibromure du monochlorhydrate*, $C^6H^5.CHBr.CH.Br.CO.CH^2.CHCl.C^6H^5$ se prépare à 15° en solut. chloroformique; crist. dans CS^2 en pet. aig. F. 128°. — Le *dichlorhydrate* rouge sous l'act. de Br perd 2 moléc. HCl et fournit ainsi le *tétrabromure de dibenzalacétone* de Claisen, $(C^6H^5CHBr.CHBr)^2CO$, incolore, F. 212-213°. — Les aut. pensent que dans le dichlorhydr. aucune des moléc. HCl n'est fixée comme chez le monochlorhydr. et qu'il y a transposition pour arriver à la transformat. de ce monochlorhydr. en dichlorhydr. — *B.*, 1903, 36, 2375-2378; [29/6]. Chem. Inst. Univ. Strasbourg. (*G. Laloue.*)

G. Goldschmiedt et **K. Spitzauer**, *Etude des produits de condensation de la dibenzylcétone avec le benzaldéhyde.* La condens. de ces deux corps en prés. d'alcalis fournit le 1 : 2 : 4 : 5-tétraphénylpentanone-3-diol-1 : 5, $OH.CH(C^6H^5).CH(C^6H^5).CO.CH(C^6H^5).CH(C^6H^5)OH$, et le 1 : 3 : 4-triphénylbutanone-2-ol-4, $OH.CH(C^6H^5).CH(C^6H^5).CO.CH^2.C^6H^5$. Le diacétate du premier fond à 180°-181°, le dibenzoate à 136°; l'acétate du second fond à 109°-111°, le benzoate à 147°-149°. La première comb. ne présente aucune disposition à donner, par élimination d'eau, une cétone non sat. ou une tétrahydropyrone. — *M.*, 1903, 24, n° 9, 720-28; Novembre. Prague, Chem. Lab. der k. k. deutschen Univ. (*L.*)

R. Wegscheider, **L. Kusy von Dubrav** et **P. von Rusnov**, *L'éthérification des acides o-aldéhydiques.* Les aut. ont reconnu que, pour les acides o-aldéhydiques, les éthers isomères se forment plus fréquemment qu'on ne le croyait. En particulier, l'ac. nitro-opianique fournit, outre l'éther ψ-méthylique déjà connu, F. 182°, un autre éther F. 76°-78°. Par contre, on n'a pu obtenir des

éthers éthyliques isomères. Le poids moléc. de l'éther F. 182° est normal en sol. malgré son haut pt. de fusion. Les éthers de l'ac. nitro-opianique sont assez stables vis-à-vis de l'eau. — *M.*, 1903, 24, n° 9, 790-804; Novembre. Vienne, I chem. Lab. der Univ. (*L.*)

C. Paal et **Heinrich Schulze**, *Contribution à la connaissance des chloro- et bromo-diphénacyles.* — *B.*, 1903, 36, 2386-2404 ; [8/7]. Pharm. Inst. Univ. Erlangen.

C. Paal et **Heinrich Schulze**, *Sur les iododiphénacyles.* — *B.*, 1903, 36, 2405-2415; [8/7].

C. Paal et **Heinrich Schulze**, *Sur un dérivé cyané du diphénacyle.* — *B.*, 1903, 36, 2415-2416 ; [8/7].

C. Paal et **Heinrich Schulze**, *Action de l'acétate d'argent sur les diphénacyles halogénés.* — *B.*, 1903, 36, 2416-2424 ; [8/7].

C. Paal et **Heinrich Schulze**, *Synthèse des tribenzoylcyclotriméthylènes symétriques.*— *B.*, 1903, 36, 2425-2436 ;]8/7]. Pharm. Inst. Univ. Erlangen. (*G. Laloue.*)

E. Knœvenagel et **J. Fuchs**, *Sur la façon de se comporter de l'éther diéthylique de l'acide dihydrolutidine-carbonique aux températures élevées et en présence de mousse de palladium.* Cet éther chauffé seul à 300° abandonne H^2 ; la masse catalytique accélère la décomposit. La réact. dans ce cas est monomolécul. jusqu'à 263°; au-dessus, il se forme de l'*éthylène* et CO^2. — *B.*, 1903, 36, 2848-2857 ; [14/7]. Lab. Univ. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

E. Knœvenagel et **B. Bergdolt**, *Sur la façon de se comporter de l'éther diméthylique de l'acide Δ-2:5-dihydrotéréphtalique aux températures élevées et en présence de mousse de palladium.* Il y a probablement aussi départ de H^2, mais celui-ci sert immédiatement à opérer des réductions, car il fut en effet possible d'isoler de l'*éth. diméthylique cis* et *trans* de l'*ac. hexahydrotéréphtalique.* On a de plus constaté la présence de l'*éth. diméthylique de l'ac. téréphtalique* dans le résidu. — *B.*, 1903, 36, 2857-2860 ; [14/7]. Lab. Univ. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

E. Knœvenagel et **B. Bergdolt**, *Exp. analogue avec le nitrile de l'ac. β-diphénylsuccinique sym.* — *B.*, 1903, 36, 2861-2863 ; [14/7]. Lab. Univ. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

Robert Kahn, *Sur la formation des éthers acides.* Réponse au mémoire de Wegscheider (*B.*, 36, 1544) dans lequel fut critiqué un travail de l'aut. (*B.*, 35, 3857) sur la format. de ces acides. Voy. mémoire ci-dessous.— *B.*, 1903, 36, 2531-2534 ; [13/7] Chem. Inst. Univ. Münster. (*G. Laloue.*)

Robert Kahn, *Action des alcools sur les anhydrides mixtes.* (Communicat. provisoire.) L'aut. a montré que les corps formés sont très instables et difficiles à préparer. Il part alors de 2 ac. monobasiques différents en admettant qu'un anhydride mixte de formule I est comparable par ses fonctions générales à un anhydride d'acide bibasique.

(I) [noyau benzénique, Rp] — CO — ; .Ro Rn .CO ⟩CO   (II) [noyau benzénique, Rp] — CO ; — CO ⟩CO

Dans les formules ci-contre R*n* représente un radical — et R*p* un radical +. Rousset (*Bl.*, [3], 13, 330) contestait l'existence d'un tel composé (form. I), mais l'aut. a fait des expériences qui mettent cette existence hors de doute.

Comme un des composants, l'aut. se sert dans tous les cas de l'ac. benzoïque. Les anhydrides mixtes furent donc préparés par act. du chlorure de benzoyle sur le sel de K de l'autre composant ; la réact. s'effectue bien à la temp. ord. en mettant le sel de K en suspension dans l'éther.

L'aut. décrit : *anhydride de l'acide benzoïque-p-nitrobenzoïque*, $C^6H^5.CO.O.CO.C^6H^4.AzO^2$; crist. dans CS^2 en crist. blancs, F. 130°; l'alcool le décomp. en éth. p-nitrobenzoïque et ac. benzoïque ; on ne peut pas peser les quantités d'éth. benzoïque et d'ac. p-nitrobenzoïque formées. *Anhydride acide benzoïque-acide cuminique*; sous l'act. de l'alcool il donne les quatre produits de décomposit. que l'on peut prévoir. *Anhydride acide benzoïque-acide mésitylcarbonique ;* l'alcool le décompose pour donner de l'éth. mésitylcarbonique et de l'ac. benzoïque ; les deux autres composés prévus ne se forment qu'à l'état de traces. Comme on ne connaît pas encore la constante d'affinité de l'ac. mésitylcarbonique, on ne peut encore tirer de conclusion certaine de cette réaction, mais si là encore les 3 groupements méthyl obéissent à leur tendance +, cela vient à l'appui de la façon de voir de l'aut., puisque dans l'éthérificat. de l'anhydride c'est le groupement carboxylique qui est le plus alkylé, quoiqu'il soit le plus faible. — *B.*, 1903, 36, 2535-2537 ; [13/7]. Chem. Inst. Univ. Münster. (*G. Laloue.*)

C. Ulpiani et **U. Ciancarelli**, *Préparation des thioacides aromatiques et de leurs amides.* L'ac. benzoylformique donne avec l'hydrogène sulfuré la réaction :

$$2\,\begin{matrix}C^6H^5\\|\\CO\\|\\COOH\end{matrix} + 3H^2S = 2H^2O + \begin{matrix}C^6H^5\\|\\CH\\|\\COOH\end{matrix} - S - S - S - \begin{matrix}C^6H^5\\|\\CH\\|\\COOH\end{matrix}$$

Le produit de la réact. est l'*ac. trithiodiphénylacétique*, qui forme des crist. blancs F. 145-148°, insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool et l'éther. Il donne avec l'hydrogène naissant l'ac. phénylacétique,

et avec la potasse caustique l'*ac. thiophénylacétique*, $\begin{array}{l}C^6H^5.CH.SH \\ | \\ COOH\end{array}$. Ce dernier composé est une huile peu sol. dans l'eau, très sol. dans l'alcool et dans l'éther, qui donne avec le chlorure ferrique une coloration bleue, avec formation d'un produit de condensation, qui est l'*ac. dithiophénylacétique*, $\begin{array}{lcl}C^6H^5.CH - S - S - CH.C^6H^5 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ COOH \qquad\qquad COOH\end{array}$. Celui-ci fond à 198-200°; il est sol. dans l'alcool et l'éther, peu sol. dans l'eau, et par l'action de l'hydrogène naissant donne de nouveau l'ac. thiophénylacétique. De même la benzoylformamide donne avec l'hydrogène sulfuré la *trithiodiphénylacétamide* :

$$2\begin{array}{l}C^6H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.AzH^2\end{array} + 3H^2S = 2H^2O + \begin{array}{l}C^6H^5 \\ | \\ CH \\ | \\ COAzH^2\end{array} - S - S - S - \begin{array}{l}C^6H^5 \\ | \\ CH \\ | \\ COAzH^2\end{array}$$

qui cristallise de l'alcool en petits cristaux blancs F. 217°, insol. dans l'eau et dans l'éther, sol. dans l'alcool, surtout à chaud. Traitée par la potasse caustique, elle perd l'ammoniaque et donne l'ac. thiophénylacétique.— *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 219-228; 20/9. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

J. von Braun, *Action du bromure de cyanogène sur le cyanure de benzyle*. Lorsqu'on traite une solut. alcool. de cyanure de benzyle par de l'éthylate de soude, puis qu'on ajoute dubromure de cyanogène en solut. alcool., la solut. change de couleur et il se ppte un corps rougeâtre qui se dissout partiellement dans l'eau; la solut. aqueuse contient surtout du bromure et du cyanure de Na. Le prod. insoluble dans l'eau fut mis à cristall. dans l'alcool ou dans l'ac. acét. Il avait alors les propr. du *nitrile diphénylmaléinique*, $C^{16}H^{10}Az^2$; F. 160°. Chauffé avec de l'éthylate de Na, il fournit l'anhydride diphénylmaléinique. Dans les eaux mères alcool. primit. on trouve une huile bromée brune qui fut identifiée avec le *cyanure bromobenzylique*, $C^6H^5.CHBr.CAz$ de Reimer (*B.*, 14, 1797). La réact. se passe donc suivant :

$$C^6H^5CHNa.CAz + CAzBr = C^6H^5CHBr.CAz + NaCAz$$

Puis dans une réact. secondaire le cyanure de benzyle bromé est en faible partie transformé en le nitrile dont il est parlé plus haut. Jusqu'ici on n'a signalé qu'une seule fois un semblable remplacement de H par Br au moyen du bromocyanogène. Cela fut fait par Scholl (*B.*, 29, 1416) en faisant réagir BrCAz sur le nitrométhane. L'aut. pense que CAzBr peut réagir de 3 façons diff. sur les groupem. méthyléniques à atomes d'H mobiles : oxydante, cyanante et bromurante.

L'action bromurante, d'après nos combinaisons actuelles, parait favorisée dans le cas où un reste phénylique se trouve dans le voisinage du groupe méthylénique.

La désoxybenzoïne notamment fournit, d'une façon analogue au cyanure de benzyle, avec BrCAz du NaCAz et une huile, soluble dans l'éth., fortement bromée et qui paraît bien être du bromure désylique, mais on n'a pu isoler ce dernier corps à l'état de pureté. — *B.*, 1903, 36, 2651-2653; [15/7]. Chem. Inst. Univ. Göttingen. (*G. Laloue.*)

Hugo Kauffmann et **Alfred Beisswenger**, *Sur le 3-aminophtalimide*. On prépare l'ac. 3-aminophtalique d'après Onnertz (*B.*, 34, 3746) en réduisant l'ac. 3-nitrophtalique au moyen du sulfate de fer et de l'eau de baryte. Les aut. ont filtré la solut. ainsi obtenue et ont évaporé le filtrat à siccité, repris la masse par un peu d'eau et acidulé avec de l'ac. acét. Il se trouve qu'il y a alors séparat. du sel d'Am. acide : $AzH^2.C^6H^3(COOH).COOAzH^4$, sous forme de cristaux de F. 117-118°, fondant avec départ de AzH^3.

Par concentration, les eaux mères abandonnent une poudre crist. j ne fondant pas encore à 280° et peu sol., sauf dans l'ac. acét. Cette comb. constitue probablement l'anhydride 3-aminophtalique, car, traitée par AzH^3, elle se transf. en 3-aminophtalimide, $AzH^2.C^6H^3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle AzH$; aig. j. F. 256-257°, peu sol., sauf dans l'acétone. Prend aussi naiss. par act. de Sn + HCl sur le 3-nitrophtalimide ou bien en traitant l'ac. trinitrophtalique par du sulfhydrate d'Am, chauffant le prod. à 110°, puis dissolv. dans AzH^3 ch. On peut enfin l'obt. en fondant parties égales de cet ac. et de sulfocyanure d'Am à 170-180°. Cela montre que le groupe nitro de l'ac. trinitrophtalique est fac. remplaçable par un reste aminé. Le 3-aminophtalimide paraît exister sous 2 formes tautomères donnant des solut. de couleurs et de fluoresc. différentes. — *B.*, 1903, 36, 2494-2497; [1/7]. Techn. Hochsch. Stuttgart. (*G. Laloue.*)

H. Wieland, *Contribution à la connaissance des soi-disant nitrosites styroliques. Sur un nouveau mode de formation de l'acide azoteux*. — *B.*, 1903, 36, 2558-2567; [10/7]. Lab. Akad. Wissensch. München. (*G. Laloue.*)

V. Markovnikof, *Sur l'oxydation de la β-méthylcyclohexanone*. L'aut. avait annoncé autrefois que l'oxydation de la β-méthylcyclohexanone par AzO^3H fournit de l'ac. α-méthyladipique. Bouveault et Tétry, voulant par cette voie obtenir cet acide, n'ont trouvé que l'acide β. L'aut. maintient que l'on obtient en réalité un mélange des acides β et α en quantités sensiblement égales. Il a de plus trouvé, dans les produits d'oxydation de la β-méthylcyclohexanone, de l'ac. pyrotartrique et un autre acide très sol. dans l'eau et plus fusible que l'ac. pyrotartrique. — Ж., 1903, 35, 381-389. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

Signe M. Malmgren, *Synthèses dans le groupe du camphre, au moyen du magnésium en poudre.* Long mémoire dont nous ne pouvons rendre compte ici ; il se divise en deux chapitres principaux : *A.* Action de la poudre de Mg sur l'α-monobromocamphre, et *B.* Synthèses au moyen du magnésium-camphre et de bromomagnésium-camphre. — *B.*, 1903, 36, 2608-2642 ; [9/6]. (*G. Laloue.*)

J. Geddes, *Note sur la synthèse du camphre et du caoutchouc.* Le produit brut obtenu par l'action de HCl sur l'essence de térébenthine américaine, distillé sur un lit. de CaO, donne une petite qté de substance résiduelle qu'il croit être identique avec le caoutchouc synthétique de BOUCHARDAT. Quand le monohydrochlorure de pinène est distillé avec la poudre de Zn, il est totalement converti en un liq. différent des composés obtenus par l'emploi d'autres réactifs en ce qu'il ne renferme pas trace de Cl. — *Ch. N.*, 1903, 88, 147 ; 18/9. (*Laurent.*)

A. Angeli, F. Angelico et **V. Castellana**, *Sur quelques dérivés du camphre.* Le *chloropernitrosocamphre*, $C^{10}H^{15}ClAz^2O^2$, déjà obtenu par un des aut. et par M. SCURTI, et qui cristallise de l'éther de pétrole en aig. F. 127°, a la constitution $C^8H^{14}<\begin{array}{l}C = Az^2O^2\\ \vert\\ CHCl\end{array}$. Oxydé par le permanganate de potassium, il donne l'ac. camphorique $C^8H^{14}.(COOH)^2$; avec l'ac. sulfurique conc. il donne l'isocamphénone : $C^{10}H^{15}ClAz^2O^2 = C^{10}H^{14}O + Az^2O + HCl$. Avec les acides ou les alcalis à l'éb. il donne le chlorocamphre de BALBIANO (F. 92°) : $C^{10}H^{15}ClAz^2O^2 = C^{10}H^{15}ClO + Az^2O$. Il donne aussi avec l'hydroxylamine l'*oxime du chlorocamphre*, $C^8H^{14}<\begin{array}{l}C = AzOH\\ \vert\\ CHCl\end{array}$, F. 127° ; avec l'ammoniaque la *chlorimine* $C^8H^{14}<\begin{array}{l}C = AzH\\ \vert\\ CHCl\end{array}$, qui noircit vers 200° sans fondre ; avec la semicarbazide la *semicarbazone*, $C^{10}H^{15}Cl(AzH.CO.AzH^2)$, F. 183°.

Le chloropernitrosocamphre se transforme sous l'action des alcalis en sol. alcoolique dans un isomère, l'*isochloropernitrosocamphre*, $C^{10}H^{14}Cl.Az^2O^2H$. Celui-ci crist. en aig. F. 75° ; il se dissout dans l'ac. sulfurique conc., et cette sol. donne avec un excès de soude un ppté blanc qui est probablement un troisième isomère, que les auteurs appellent *pseudochloropernitrosocamphre.* C'est une base faible, F. 90° ; son *picrate* forme des aig. jaunes, F. 155° ; son *chlorhydrate* $C^{10}H^{15}ClAz^2O^2HCl$ cristallise en aig. blanches, F. 162°. Le pseudochloropernitrosocamphre donne avec l'ac. sulfurique dilué le chloronitrocamphre de CAZENEUVE, $C^8H^{14}<\begin{array}{l}CO\\ \vert\\ C<\begin{array}{l}AzO^2\\ Cl\end{array}\end{array}$; par l'action de la potasse il forme une substance qui fond vers 80° et qui est peut-être un quatrième isomère.

Les aut. avancent des hypothèses sur la constitution non encore établie de ces composés. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [1], 428-434 ; 6/6. Palerme, Lab. de chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

V. Markovnikof et **G. Stadnikof**, *Sur un heptanaphtylène et ses dérivés ; constitution des heptanaphtylènes.* Les aut. ont préparé, à l'aide de l'éther xanthogénique du β-méthylcyclohexanol, un heptanaphtylène qui paraît être homogène, tandis que les carbures obtenus avec le bromure, l'iodure du même alcool ou par déshydratation de cet alcool paraissent être des mélanges d'isomères. — On prépare l'éther xanthogénique en traitant le β-méthylhexanol en sol. xylénique par Na ; on chauffe pendant 12h., puis on ajoute peu à peu CS^2 et de l'iodure de méthyle ; ensuite on fait bouillir pendant 20h. dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. — L'éther xanthogénique $CS^2.CH^3.OC^7H^{13}$ est un liq. jaunâtre, épais, d'odeur désagréable ; Eb. 149-151° sous 18mm., avec décomp. partielle ; $D_{20}^{20} = 1{,}0825$; $D_{15}^{15} = 1{,}084$; $[\alpha]_D = 29°{,}5$. La chaleur le déc. en COS, mercaptan méthylique et heptanaphtylène. Celui-ci a une odeur de carbures acétyléniques ; Eb. 101°,9 sous 753mm. ; $D_0^0 = 0{,}8207$; $D_0^{20} = 0{,}7986$; $[\alpha]_D = + 110°$. Il a la constitution γδ $\begin{array}{l}CH = CH - CH^2\\ \vert \qquad\qquad\quad \vert\\ CH^2 - CH^2 - CH - CH^3\end{array}$, car son oxydation fournit de l'ac. β-méthyladipique. Traité par HClO en sol. à 2,5 %, il donne une chlorhydrine qui est probablement un mélange de deux isomères ; liq. incolore, épais, odeur d'iodoforme ; Eb. 115-117° sous 40mm. ; $D_0^0 = 1{,}224$; $D_0^{20} = 1{,}1002$; $[\alpha]_D = + 1°\,11'42''$. — L'oxyde d'heptanaphtylène $C^7H^{12}O$ (O en position γδ) se prépare en traitant la chlorhydrine par KOH. Liq. incolore, assez mobile, odeur éthérée ; Eb. 146° sous 735mm. ; $D_0^0 = 0{,}9550$; $D_0^{20} = 0{,}9396$; $[\alpha]_D = + 24°{,}51'$. Il est peu sol. dans l'eau, surtout à chaud. Il ppte certains métaux à l'état d'hydrates de leurs sol. salines. — Oxydée par le mélange chromique, la chlorhydrine donne une cétone chlorée $C^7H^{11}ClO$; Eb. 114° sous 40mm. ; odeur piquante, irritant les muqueuses. L'heptanaphtylène de l'éther xanthogénique a la double liaison en γδ ; celui de MARKOVNIKOF et TCHERDYNTSEF, obtenu en partant de l'aminoheptanaphtène tertiaire, a la double liaison en αβ ; il bout à 108° et est dénué de p. rot. ; l'isomère βγ n'a pas été isolé ; son pt d'éb. doit être voisin de 104° ; son p. rot. est inconnu. La plupart des heptanaphtylènes connus sont des mélanges des isomères βγ et γδ. — Ж., 1903, 35, 389-399. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

Julius Schmidt et **Max Strobel**, *Sur le 9-nitrophénanthrène et sur ses produits de réduction* (*Etudes sur les dérivés du phénanthrène : VIe mémoire*). Suite de *B.*, 35, 3129. — Il y a quelque temps déjà, SCHMIDT (*B.*, 33, 3257) a préparé le 9-nitrophénanthrène en traitant l'oxyde de nitrobis-

dihydrophénanthrène par le méthylate de Na et les aut. avaient transf. ce composé en amino-dérivé. Ils ont établi depuis que l'on peut obtenir le dérivé nitré ci-dessus plus facilem. (mais avec rendemt inférieur) en nitrant le phénanthrène en solut. ac. acétique + anhydride acétique. Peut-être cette réact. s'effectue grâce à la format. de l'*ac. diacétylnitrique* de PICTET et GENEQUAND (*B.*, 35, 2526), car en employant AzO^3H seul, ou $AzO^3H + SO^4H^2$, le 9-nitrophénanthrène ne prend pas du tout naissance. — Les aut. ne sont pas arrivés à transf. le 9-bromophénanthrène, dont la préparat. s'effectue facilem., ni en dérivé 9-nitro- ni en amino, ni en oxyphénanthrène. — Nous ne pouvons donner ici la longue partie expérimentale de ce mémoire. — *B.*, **1903**, **36**, 2508-2518 ; [10/7]. Techn. Hochsch. Stuttgart. (*G. Laloue.*)

Paul Hoffmann, *Sur l'acide quillajaïque*. Cet ac. appartient au groupe des *saponines*, un groupe de glycosides bien caractérisé. L'aut. est parti d'un prod. désigné sous le nom de *saponinum depuratum*. Son étude sur l'ac. ci-dessus n'est pas terminée.— *B.*, **1903**, **36**, 2722-2734 ; [25/7]. Univ. Rostock. (*G. Laloue.*)

L. Francesconi, *Recherches sur la parasantonide et sur l'acide parasantonique* (I). L'aut. a entrepris ces recherches dans le but d'établir la constitution de la parasantonide et de l'ac. parasantonique.

La *parasantonide* a la formule $C^{15}H^{18}O^3$, confirmée par son p. mol.; elle est la lactone de l'ac. parasantonique, et se transforme fac. dans ce dernier. Traitée avec l'ammoniaque en sol. alcoolique, elle donne la *parasantoninimide*, $C^{15}H^{19}O^2.AzH$, qui forme des cristaux brillants, F. 216-217°, peu sol. dans l'éther, sol. dans l'alcool. Son pouv. rot. spéc. est $[\alpha]_D = + 113°,5$. Elle se dissout dans HCl conc. sans altération, et donne un *dér. acétylique*, $C^{17}H^{21}O^3Az$, qui crist. de l'éther en aig. F. 169-170, et dont le pouv. rot. est $[\alpha]_D = + 697,2$. La parasantoninimide donne avec la potasse caustique conc. bouillante l'ac. parasantonique. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], **12**, [II], 204-208; 6/9. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

L. Francesconi, *Recherches sur la parasantonide et sur l'acide parasantonique* (II). La parasantonide donne avec l'hydroxylamine à la température ordinaire un produit d'addition $C^{15}H^{21}O^4Az$, qui est probablement l'*ac. parasantoninhydroxamique ;* il cristallise de l'alcool aqueux bouillant en aig. que l'on doit sécher sur l'ac. sulfurique, parce qu'elles perdent à 100° une mol. d'eau en donnant un composé $C^{15}H^{19}O^3Az$, qui est probablement la *parasantoninoximide*, et qui fond à 180°. Ces deux composés donnent par l'action de l'anhydride acétique le même *anhydride* $C^{30}H^{36}O^5Az^2$, qui forme des aig. sétacées F. 258°, sol. dans l'alcool bouillant, insol. dans l'éther. La parasantoninoximide, traitée par le nitrite de sodium en sol. acétique, donne un *dér. monoacétylé*, F. 176°, insol. dans l'éther, sol. dans l'alcool.

Lorsqu'on chauffe la parasantoninoximide avec HCl, elle se transforme dans un isomère que l'aut. appelle *oxyparasantoninimide* ; c'est une substance qui fond à 256°; elle est sol. dans l'alcool. Par l'action des alcalis caustiques elle perd de l'ammoniaque et donne l'*ac. oxyparasantonique*, $C^{15}H^{20}O^5$, qui crist. en aig. F. 189-190°, sol. dans l'eau bouillante et dans l'alcool, peu sol. dans l'éther. Son *sel de baryum* $(C^{15}H^{19}O^5)^2Ba$ est sol. dans l'eau. Son *éther méthylique* $C^{15}H^{19}O^5.CH^3$ se forme en saturant par HCl gazeux la sol. de l'ac. dans l'alcool méthylique; il forme des aig. F. 138-139°, sol. dans l'éther, l'alcool et l'éther acétique. L'ac. oxyparasantonique donne aussi un *dér. monoacétylé*, $C^{15}H^{19}O^5.COCH^3$ qui fond à 207°.

Lorsque la parasantonide réagit à chaud avec l'hydroxylamine, elle ne donne pas l'ac. parasantoninehydroxamique : il se forme une substance dont la composition correspond à la formule $C^{15}H^{18}O^3Az^2$, qui crist. en prismes F. 171-172°, sol. dans l'alcool, peu sol. dans l'éther. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], **12**, [II], 267-273 ; 4/10. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

L. Francesconi, *Recherches sur la parasantonide et sur l'ac. parasantonique* (III). L'ac. parasantonique donne avec l'hydroxylamine en sol. alcaline un composé $C^{15}H^{21}O^4Az$, F. 239-240°, sol dans les dissolvants ordinaires, et dont le pouv. rot. est $[\alpha]_D = - 92,7$. Ce composé n'est pas une oxime, parce qu'il cristallise inaltéré de HCl dilué. Il donne avec l'anhydride acétique un anhydride $C^{15}H^{19}O^3Az$, qui fond à 171-172°, et dont le pouv. rot est $[\alpha]_D = + 201,7$.

En traitant l'ac. parasantonique par le brome en sol. dans le chlf. on obtient un *dér. bibromé*, $C^{15}H^{18}Br^2O^4$, qui crist. en prismes F. 176-177° avec décomposition; peu sol. dans l'éther, sol. dans l'alcool; $[\alpha]_D = + 28$. Celui-ci donne de nouveau par réduction l'ac. parasantonique; par l'action prolongée de l'eau bouillante ou des carbonates alcalins, il donne l'*ac. dioxyparasantonique*, $C^{15}H^{20}O^6$, F. 206-207°, sol. dans l'alcool et dans l'éther acétique, $[\alpha]_D = - 109,7$. Son *sel de baryum*, $C^{15}H^{18}O^6Ba + H^2O$, est sol. dans l'eau. Par l'action des alcalis caustiques sur l'ac. bibromoparasantonique, on obtient l'*acide déshydrodioxyparasantonique*, $C^{15}H^{18}O^5$, qui crist. de l'eau bouillante en prismes F. 187-188°; son pouv. rot. est $[\alpha]_D = - 31,55$. Son *sel de baryum*, $C^{15}H^{16}O^5Ba + H^2O$, est sol. dans l'eau; son *sel d'argent*, $C^{15}H^{16}O^5Ag^2$ est peu sol. et donne avec l'iodure d'éthyle l'*éther diéthylique*, qui n'est pas cristallisable. L'acide et l'éther diéthylique donnent respectivement avec HCl les composés $C^{15}H^{19}O^5Cl$, F. 204-205°, et $C^{19}H^{27}O^5Cl$, F. 170-171°. — *Rendiconti R. Accad. Lincei*, **1903**, [5], **12**, [II], 304-311; 18/10. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Kurt Scheda, *Sur la trihydrométhylène-furfuranoxime et un produit d'addition correspondant*. L'aut. apporte la preuve que le composé obtenu par PERKIN jun. en faisant réagir le bromure d'éthylène sur l'éth. acétacétique, c'est-à-d. *l'acétyltriméthylène* (*B.*, **17**, 1440), est identique avec l'α-méthylène-tétrahydrofurfurane (trihydrométhylènefurfurane) de LIPP (*B.*, 22, 1196). En comparant les produits obtenus d'après les indications de ces deux auteurs, on constate non seulement que leurs propriétés sont exactement les mêmes, mais aussi que les oximes corresp. sont identiques. L'aut.

est parvenu aussi à transformer le produit secondaire sirupeux signalé par Perkin en un composé cristallisé F. 90°. Pour cela, il a traité ce produit par HCl sec en solut. dans l'éth. Le corps correspondant de la préparat d'après Lipp est encore identique.

Suit la partie expérimentale. — *B.*, 1903, 36, 1379-1383; [7/3]. I chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Carl Bülow et **Herm. Wagner**, *Sur l'acide 2-phényl-7-oxy-[1 : 4-benzopyranol-]-4-carbonique et sur l'α-lactone dans laquelle il est transformable.* Les aut. ont étudié les condensations des ac. 1-3-dicéto-4-carboniques ou de leurs éthers avec les 1-3-dioxybenzènes. Ce travail les a amenés à reconnaître la nature quinonique de ces nouveaux dérivés de l'ac. benzopyranolcarbonique et ce fait qu'on peut les transformer en α-lactones. Les aut. décrivent la réaction entre l'ac. benzoylpyruvique et la résorcine, l'orcine, la phloroglycine, le pyrogallol et l'oxyhydroquinone. — *B.*, 1903, 36, 1941-1953; [11/6]. Chem. Lab. Univ. Tübingen. (*G. Laloue.*)

M Barrowcliff et **F.-S. Kipping**, *Tentatives pour préparer des sels isomères quaternaires.* Il a été impossible d'obtenir d'isomères en cristallisant par fractionnements le dextrobromocamphresulfonate d'éthylpropylpipéridinium, celui de benzylméthylpipéridinium, et celui d'éthylpipéridinium. L'iodure de benzylallylpipéridinium et celui d'éthylacétate du même corps ne se dissocient pas en solution; il était donc impossible d'obtenir des isomères avec cette classe de corps. — *Soc.*, 1903, 83, 1141-1146; Octobre. Nottingham. University College. (*Ed. Salles.*)

R. Zwerger, *Action du chloral-ammoniac sur l'éther disodomalonique.* Le chloral-ammoniac et l'éther disodomalonique dissous dans l'alcool réagissent à l'ébull.; il se ppte NaCl et le sel de Na d'un ac. organique non chloré de formule $C^{11}H^{15}O^{6}Az$; celui-ci renferme deux groupes éthoxyle. La constitution de l'ac. n'a pas encore été entièrem. déterminée; mais il est probable qu'on se trouve en présence de l'éther diéthylique de l'ac. αα'-dioxydihydropyridine-$\Delta^{2:3}$-γ-dicarbonique, semblable à celui qui a déjà été décrit par Guthzeit (*B.*, 1893, 26, 2795). — *M.*, 1903, 24, n° 9, 737-46; Novembre. Graz, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

Carl Bülow et **Gotthold Issler**, *Contribution à la connaissance des 7-oxyquinolines-2:4-substituées.* En copulant le m-amidophénol avec une 1:3-dicétone, il peut se former, suivant que le 1er agit comme phénol ou comme aniline, soit des benzopyranols, soit des dérivés quinoliniques hydroxylés. Les aut. montrent que la réact. se passe suivant le 2e de ces cas, avec format. de 7-oxyquinolines 2:4-substituées; grâce à des réact. second. il y a format. des anilides correspondants. — *B.*, 1903, 36, 2447-2459; [25/7]. Chem. Univ. Lab. Tübingen. (*G. Laloue.*)

Hermann Decker, *Sur quelques combinaisons ammoniums. Action des alcalis sur les bases oxydihydriques* (XIV). L'étude des hydrobases volatiles obtenues à partir des sels de méthylquinolinium par act. des alcalis (voy. *B.*, 36, 1215) a montré que, contrairement à ce que l'on avait admis d'abord (*B.*, 35, 2589), il ne se forme pas de la *méthyldihydroquinoline*, mais bien la *Az-méthyltétrahydroquinoline* déjà préparée par Hoffmann et Kœnigs (*B.*, 16, 732). La décomposit. des oxydihydrobases obtenues à partir des sels alkylquinolinium s'effectue d'après cela de la façon suiv. :

3 [H; H; H, OH; Az — Alk] = 2 [H; H; = O; Az — Alk] + [H^2; H^2; H^2; Az — Alk]

En commun avec Oskar Eliasberg, l'aut. a étudié la décomposit. de l'iodométhylate de quinoline en modifiant les anciennes conditions de l'exp. (*B.*, 35, 1218). Enfin, avec Wacław Wislocki, il décrit une préparat. de l'iodoéthylate de quinoline. Comme pour le méthylate on débarrasse le prod. de la quinoline en transf. cette dernière en picrate. — *B.*, 1903, 36, 2568-2572; [13/7]. Lab. Univ. Genève. (*G. Laloue.*)

C. Paal et **Carl Koch**, *Sur les dérivés de la pyridazine.* III. *Ether dicarbonique de la diméthylpyridazine.* Nouveau mode de format. de ce corps, à ajouter à celui donné par Paal et Ubber (*B.*, 36, 497). Le rendement est meilleur et on obt. le corps à l'état de pureté en partant de *l'éther 3:6-diméthyl-4:5-dihydropyridazine-4:5-dicarbonique.* On dissout l'éth. dans 2 part. d'ac. acét. et ajoute peu à peu un peu plus que la quant. théorique de nitrite de sodium. L'oxydat. s'effectue en quelques minutes. *L'éth. diméthylpyridazine-carbonique* obtenu a pour F. 22°; il se solidifie à 21°. Éb. 275° avec décomposit. partielle; $Éb.^{22} = 200°$ avec faible décomposit. — *B.*, 1903, 36, 2538-2539; [14/7]. Pharm. Chem. Inst. Univ. Erlangen. (*G. Laloue.*)

John J. Abel, *Nouvelle communication sur l'épinéphrine.* L'aut. rend compte des relations qui existent entre la *suprarénine* de Fürth, *l'adrenaline* cristall. de Takamine et son *épinéphrine* alcaloïdique, puis il donne deux méth. qui permettent de préparer facilem. ce dernier produit à l'état pur. — *B.*, 1903, 36, 1839-1847; [20/6]. Baltimore. (*G. Laloue.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

R. Schultz, *Modification de la méthode de dosage du chlore et son application aux eaux d'égouts désinfectées par le chlorure de chaux.* La méthode de Wagner consiste à add. l'eau à examiner d'iodure de potassium, d'ajouter une f. qté d'HCl et à doser l'iode mis en liberté par $Na^2S^2O^3$ 1/10 N en présenee d'empois d'amidon. Dans le cas des eaux très impures on obtient des chiffres trop élevés ; l'aut. a obtenu de bons résultats en subst. l'ac. acétique à HCl. Dans ces cond. la présence du fer et du chlorate de calcium sont sans influence sur les dosages de Cl actif et la méthode part. avantageuse lorsqu'il s'agit d'examiner des eaux désinfectées par le chlorure de chaux. — *Z. angew. Ch.*, **1903**, **16**, 833-840 ; 1/9. (*E. Campagne.*)

O. Brunet, *Méthode pratique de dosage de l'ozone.* La réaction utilisée est celle de l'ozone sur l'iodure de potassium en sol. neutre. Il y a mise en liberté d'iode, que l'on titre par l'hyposulfite centième normal en présence d'empois amidon après avoir rendu la sol. acide par H^2SO^4. L'aut. décrit avec fig. un appareil permettant de réaliser toutes les opérations : mesure du gaz, action de l'iodure, titrage ; c'est une fiole conique jaugée de 600cc., portant un bouchon en verre rodé et munie de tubes pour l'introduction et la sortie du gaz et l'addition de l'iodure.

Si l'on opère dans les mêmes cond. avec une sol. acidulée d'iodure ou d'ac. iodhydrique, on obtient des résultats de 50 % plus élevés que ceux qui correspondent à la teneur réelle en ozone, le contrôle étant fait par la méthode pondérale de Ladenburg (*B.*, **1901**, **34**, 1184). L'aut. admet que la moléc. d'oxygène, au moment où elle prend naissance par destruction de celle d'ozone, possède un pouvoir oxydant plus considérable que celui de l'oxygène pur dans les conditions normales. — *Z. angew. Ch.*, **1903**, **16**, 894-897 ; 15/9. (*E. Campagne.*)

A. Gutbier et **Rohn**, *Sur une nouvelle méthode de dosage du sélénium.* Le procédé consiste à réduire SeO^2 à l'état de Se métallique en chauffant avec de l'ac. hypophosphorique. — *Z. anorg. Ch.*, **1903**, **34**, 448-452 ; 30/3. (*A. Granger.*)

A. Müller, *Dosage de l'acide azotique dans l'eau.* Frerichs. *Chem. Ztg. Rép.*, **1903**, **27**, 69) a proposé une méthode de dosage qui consiste à transformer les nitrates en chlorures par évaporation avec un excès d'HCl et élimination de cet excès d'acide par évap. à sec. Le chlore total est titré d'abord dans l'eau primitive, puis dans le résidu de l'opération précédente. Par le calcul, on en déduit la proportion de nitrate existant dans l'eau primitive. L'aut. a opéré avec des mélanges synthétiques de NaCl + $NaAzO^3$ et trouvé que les résultats fournis par la méthode étaient un peu trop élevés (108,5 % de la qté d'$HAzO^3$ réellement présente dans un cas). La méthode est surtout défectueuse lorsqu'il y a beaucoup d'HCl et peu d'$HAzO^3$; l'aut. lui préfère la méthode Schulze-Tiemann, bcp plus générale. — *Z. angew. Ch.*, **1903**, **16**, 746-747 ; 4/8. (*E. Campagne.*)

A. Desmoulière, *Dosage de l'azote ammoniacal dans les mistelles et dans les vins.* Ce dosage s'opère en deux phases : D'abord on chauffe à 35° un mélange de 300 à 500cc. de vin avec un excès de magnésie calcinée et quelques gouttes d'huile. On reçoit la moitié du volume de vin dans l'ac. sulfurique 1/10. Le résultat de cette première opération est traité à la façon ordinaire dans l'appareil de Schlœsing ; le titrage est fait en présence de tournesol. — *A. ch. anal.*, **1903**, **8**, 369-71 ; Octobre, et *J. Pharm. Chim.*, **1903**, 203-206 ; 1/9. (*G. Reverdy.*)

G. Bertrand, *Recherche et dosage de l'arsenic.* La méthode ordinaire de Marsh ne répond plus par sa sensibilité aux besoins actuels de l'analyste et, d'autre part, les réactifs employés dans son application ne sont pas assez purs d'arsenic ; c'est pourquoi il est utile de purifier spécialement l'ac. azotique par une distillation avec 1/10 d'ac. sulfurique : ce qui conduit à une teneur en arsenic de 1/600.000.000. D'autre part, la méthode de Marsh est défectueuse à cause de la petite quantité d'O qui reste dans l'appareil et qui a transformé l'arsenic en ac. arsénieux; ensuite la tension de dissociation de l'hydrure arsénieux et la dilution des liquides sont deux causes d'erreur qui s'ajoutent à la première. Il importe donc de faire la purge d'air non par dégag. d'H (par action de Zn sur SO^4H^2), mais à l'aide d'un courant de gaz provenant d'une source extérieure. L'appareil de l'aut. diffère de l'appareil classique par le diamètre du tube d'analyse (1mm.²), qu'il est nécessaire, dans les cas de traces très faibles d'arsenic, de munir d'un refrigérant de papier.

Après avoir fait passer un courant suffisant de CO^2, on introduit dans l'appareil, contenant 10-20gr. de zinc platiné, 20cc. d'ac. sulfurique à 10 %. Lorsque le dégagement est terminé, on introduit qq cc. de liquide arsénical, puis on lave l'entonnoir avec 20cc. SO^4H^2 1/5. Le dégag. est réglé de façon qu'il passe 4-5cc. à la minute. L'anneau apparait au bout de 5 minutes ou d'une heure, suivant quantité. — *A. ch. anal.*, **1903**, **8**, 361-369 ; Septembre. (*G. Reverdy.*)

A. Fischer, *Dosage électrolytique de l'antimoine et séparation d'avec l'étain.* On sait que la présence de polysulfures de sodium est une grave cause d'erreur dans le dosage de Sb par la méthode de Classen, ceux-ci agissant pour redissoudre le dépôt formé. Cet inconvénient peut être complètement évité en add. la liqueur à électrolyser de la qté strictement nécessaire de KCAz (sol à 30 %) pour opérer la décoloration de la sol. jaune. On électrolyse à 60-70° avec 1 à 1, 2 a. par dmc. Pendant l'électrolyse, on ajoute de temps à autre du cyanure g. à g. pour maintenir la sol. incol. ; celui-ci agit pour fixer le S des polysulfures sous forme de KCAzS. Il faut 5 à 6h. pour ppter 0gr.,3 d'antimoine ; les résultats obtenus sont très exacts.

S'il s'agit de séparer Sb et Sn, on observera les conditions suivantes : électrolyte Na^2S (D = 1,17) add. de la qté de KCAz strict. nécessaire pour maintenir la liq. incol., et de 3 à 5gr. NaOH, un excès facilitant la pption de Sn; temp. max. 30°, voltage max. 1,1v. ; durée 7h. environ. On reconnaît la fin

de l'opération en augmentant le niveau du liq. par add. de 10cc. de Na^2S. Le ppté est lavé après interruption du courant. — *B.*, **1903, 36,** 2348-2356; 11/6. Aix-la-Chapelle. Tech. Hoch. (*E. Campagne.*)

G. von Knorre, *Dosage du manganèse en présence du fer.* La méthode déjà décrite (*Z. angew. Ch.*, **1901, 14,** 1149; *Rép.*, **1902,** 2, 80) repose sur l'action du persulfate d'ammonium sur les sels de Mn, laquelle ppte quantitativement le métal sous forme de bioxyde MnO^2,H^2O. En présence de métaux étrangers, le bioxyde obtenu est mélangé de leurs oxydes; on le dissout dans $FeSO^4$. H^2O^2, $C^2O^4H^2$, titre en excès et détermine l'excès par $KMnO^4$. Dans le but d'appliquer cette méthode aux alliages de Fe et Mn, l'aut. a étudié ce cas part. en détail. Pour obtenir des résultats satisfaisants, on doit : 1° détruire l'excès de persulfate par 15 à 20 minutes d'ébull. de la sol. acide ; 2° refroidir le liq. à la temp. ordinaire avant d'ajouter l'eau oxygénée ; 3° titrer aussitôt l'excès d'H^2O^2 (qui ne doit pas être trop considérable) dès que le ppté de bioxyde de manganèse est totalement dissous. La présence du phosphore dans le métal ou le minerai n'influence pas sensiblement les résultats. — *Z. angew. Ch.*, **1903, 16,** 905-911 ; 22/9. (*E. Campagne.*)

E. Durand, *Dosage de l'acide malonique et des malonates par le permanganate de potasse.* L'auteur ayant remarqué que le caméléon est décoloré par les sol. d'acide malonique (propanedioïque), a étudié la réaction et est arrivé à conclure que l'oxydation se fait par départ des 2 groupes COOH avec formation de $CO^2 + H^2O$, le groupe CH^2 étant ensuite transformé en H.COOH, lequel n'est oxydé rapidement par le permanganate qu'en sol. alcaline. Cependant, en sol. sulfurique, l'oxydation se produit au bout de quelque temps ; c'est pourquoi, dans un dosage d'ac. malonique, il faudra prendre comme terme de la réaction une coloration rose persistant seulement pendant 5-10 minutes. Les résultats par cette méthode sont très satisfaisants. — *A. ch. anal.*, **1903, 8,** 331 ; Septembre. Lab. Baud, Marseille. (*G. Reverdy.*)

M. François. *Dosage de la pyridine en solution aqueuse.* Le chlorure d'or en excès, ajouté à une sol. de chlorhydrate de pyridine en présence d'un excès de HCl, forme un chloraurate $C^5H^5Az.HCl.AuCl^3$. insol. dans l'éther et facile à séparer de l'excès de chlorure d'or soluble dans ce véhicule. Le poids de l'or est déterminé par la calcination ; à 196,6 d'or correspond 79 de pyridine. Si la pyridine se trouve à l'état de combinaisons autres que le chlorhydrate, on l'entraîne par la vapeur d'eau dans la sol. rendue alcaline et on la recueille dans HCl. — *J. Pharm. chim.*, **1903,** 337-338 ; [15/10]. (*H. Leroux.*)

E. Barral, *Réactions de l'hermophényl* (*mercuriodisulfophénate de sodium*). L'hermophényl renferme 40 °/₀ de mercure dissimulé ; ses sol. ne présentent pas les réactions du mercure, mais donnent des colorations diverses avec les réactifs de Berg, de Frœhde, l'ac. sulfurique pur ou formolé, le persulfate de sodium. — *J. Pharm. chim.*, **1903,** 207-08 ; [1/9]. (*H. Leroux.*)

E. Barral. *Nouvelles réactions colorées de l'abrastol.* Aux réactions colorées de l'abrastol déjà connues, l'auteur ajoute celles obtenues avec les réactifs de Berg, Frœhde, Ymonnier, le réactif sulfomolybdique, le persulfate de sodium. — *J. Pharm. chim.*, **1903,** 206-07 ; [1/9]. (*H. Leroux.*)

Payet et **Billard**, *Contribution à l'essai domestique du lait.* Nouvel appareil à graduation arbitraire permettant de déterminer la teneur du lait en beurre. — *A. ch. anal.*, **1903, 8,** 372 ; Octobre. (*G. Reverdy.*)

M. Siegfeld, *Méthodes servant à déceler que le lait a été chauffé.* Article résumant l'état actuel de la question. Les méthodes se divisent en trois groupes : 1° reposant sur la coagulation de la substance caséeuse et la caractérisation de l'albumine dans le filtrat ; 2° reposant sur l'action des ferments oxydants sans emploi de l'eau oxygénée ; 3° caractérisation des ferments oxydants du lait par l'oxygène qu'ils mettent en liberté en agissant sur H^2O^2. L'eau oxygénée peut être remplacée par les corps qui l'engendrent : persulfate d'Am, percarbonate de K, $BaO^2 + NaHSO^4$. Parmi les nombreux réactifs proposés, un des plus recommandables est la diméthyl-p-phénylène-diamine (Storch) en sol. à 2 °/₀ (ou son chlorhydrate). A 10cc. de lait on ajoute 2 g. H^2O^2 et 2 g. de réactif. Le lait non chauffé donne une intense color. rouge cramoisi, passant au violet ; le lait chauffé ne donne pas de color. La réaction est très sensible et le réactif se conserve longtps dans des flacons bien bouchés à l'abri de la lumière. — *Z. angew. Ch.*, **1903, 16,** 764-773 ; 11/8. (*E. Campagne.*)

R.-W. Thatcher, *Note sur la filtration dans les déterminations de matières fibreuses.* Vu la difficulté de la filtration, l'aut. propose la méthode suivante : Choisir un entonnoir de diamètre suffisant pour contenir tout le liquide à filtrer et introduire à sa pointe un petit cône en Pt percé de trous ; y mettre de l'amiante. Après humidification, on peut opérer la filtration. Le liquide à filtrer est versé dans l'entonnoir avec précaution pour éviter de retourner l'asbeste ; puis on procède à l'aspiration La méthode donne des résultats excellents et est préférable à celle de Gooch. Lorsque la masse est fortement divisée, la filtration se fait à chaud en plaçant l'entonnoir sur un b.-m. spécial. Après filtration et lavage, le contenu de l'entonnoir est transféré dans une capsule et évaporé jusqu'à poids constant. — *Ch. N.*, **1903, 88,** 106-107 ; 28/8. (*Laurent.*)

G. Pellini, *La détermination quantitative du tellure par électrolyse* (I). On dissout gr. 0,1-0,2 d'anhydride tellureux dans 5cc. d'HCl conc., on ajoute 100-120cc. d'une solution saturée de bitartrate d'ammonium, et on porte dans une capsule de Classen dépolie en diluant jusqu'au vol. de 160-170cc. On emploie comme anode un fil de platine enroulé en spirale, et l'on fait passer un courant de 0,02 amp. par dm. carré, avec un f. é. m. de 1,85-2,2 volts, en chauffant le liquide à 55-65°. Après

8-10 heures, on cherche le tellure dans le liquide par le chlorure stanneux; et on lave le dépôt avec l'eau sans interrompre le courant; on le lave ensuite à l'alcool, on le sèche à 100° et on le pèse. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 312-315; 18/10. Padoue, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi*.)

W. Thomson, *Dosage de petites quantités d'As dans le malt, la bière et les matières alimentaires*. L'aut. continue ses recherches sur la méthode publiée précédemment (*British Food Journal*, 1900, 4, n° 44 et 45) et trouve qu'il n'y a aucune différence en entourant la partie du tube chauffée avec une toile en Cu ou en ne l'entourant pas. La t. influe sur la formation du miroir dans la partie étirée et quand la t. ne dépasse pas 15°, un seul miroir à lustre métallique se dépose. Pour refroidir cette partie du tube, l'aut. emploie une bande de papier de 10 à 15cm. de long sur 2cm. de large, qu'entoure la partie du tube où se forme le miroir et sur laquelle on fait couler H^2O goutte à goutte, les 2 extrémités étant libres, pour diriger le courant d'eau dans un vase placé en dessous. L'aut. a également reconnu 2 formes d'As: brun et noir. Le 1er est crist. et le 2° est amorphe. As brun peut tj. être transformé en As noir. Pour ses expériences, l'auteur emploie des tubes de m. manière et indique la manière de les obtenir. Le procédé modifié est tellement délicat que l'aut. n'a pu encore trouver de Zn sans As, car il permet de reconnaître 1 p. d'As dans 140.000.000 p. de liquide. — *Ch. N.*, 1903, 88, 229-231; 6/11. (*Laurent*.)

O. Schreiner, *Méthode colorimétrique pour la détermination des phosphates en présence de silice*. Cette méthode est basée sur le fait que les phosphates et la silice donnent une coloration avec le molybdate d'Am en sol. nitrique, et en même temps que la color. des sol. de silice varie suivant les conditions, tandis que celle des sol. de phosphates est la même quelles que soient les conditions. Si, à une sol. contenant de la silice, on ajoute simultanément du molybdate d'Am et de l'acide nitrique, on obt. une color. qui est le double de celle qui s'observe si l'on ajoute d'abord le molybdate, puis une heure après l'ac. nitrique; tandis que, pour une sol. de phosphate, la couleur est la même dans les deux cas. La méthode consiste donc à déterminer la color. a d'une sol. cont. x p. de silice et y p. de phosphate par le 1er mode et la color. b de la même sol. par le second mode. On a alors les deux équat. : $x + y = a$; $x/2 + y = b$, d'où l'on tire les valeurs de x et y. — *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 10, 1056-62; Octobre. Washington, U. S. Dep. of Agric., Bureau of Soils. (*L.*)

F.-K. Cameron et **G.-H. Failyer**, *Détermination de faibles quantités de potassium en solutions aqueuses*. On sépare le potassium des autres bases sous forme de chloroplatinate, on enlève soigneusement tout excès de réactif, additionne d'eau et ajoute un excès de KI; au bout d'un certain temps, il se développe une belle couleur rose, qui fonce jusqu'à un maximum. En comparant avec les couleurs données par des sol. étalons de conc. connues, on peut arriver à déterm. avec une très grande exactitude la quant. de K. Les aut. indiquent les nombreuses précautions à observer pour cette détermination, surtout si l'on veut l'appliquer à la potasse contenue dans les sols. — *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 10, 1062-73; Octobre. Washington, U. S. Dep. of Agric., Bureau of Soils. (*L.*)

W.-T. Taggart, *Précipitation électrolytique du nickel de ses solutions de phosphate*. Les recherches de l'aut. l'amènent à conclure que le nickel peut être complèt. ppté, sans trace de phosphore, d'une sol. de sulfate de Ni contenant du phosphate disodique acide et de l'ac. phosphorique libre. Le dépôt est égal à celui qui est ppté par n'importe quelle autre méthode; le facteur de temps peut être réduit en élevant la t. Le Ni ne peut être séparé de Mn, Fe, Al ou Cr en sol. d'ac. phosphorique. Les sels de chrome, en présence de phosphate disodique acide et d'ac. phosphorique libre, sont oxydés en chromates par le courant. — *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 10, 1039-41; Octobre. Univ. of Pennsylvania, John Harrison Lab. of Chem. (*L.*)

G. P. Scholl, *Détermination électrolytique du manganèse et séparation d'avec le zinc et le fer*. L'aut. a reconnu que l'affirmation de Kaeppel, qu'il n'est pas possible de ppter complèt. le Mn en présence d'ac. formique et que plus de 5 gouttes de cet ac. empêchent le dépôt de MnO^2, n'est pas confirmée par les faits. Il est possible d'obt. d'une sol. d'ac. formique un magnifique dépôt de peroxyde de Mn, adhérent, qui peut être lavé et calciné facil. L'ac. formique est un meilleur électrolyte que l'ac. acétique; l'ac. fumarique peut aussi être employé. En sol. de formiates, Mn peut être facil. séparé de Fe et également de Zn. — *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 10, 1045-56; Octobre. Univ. of Pennsylvania, John Harrison Lab. of Chem. (*L.*)

B. Oddo, *Dosage volumétrique du cuivre par le moyen du xanthogénate de potassium*. L'aut. utilise pour sa méthode la réaction des sels de cuivre avec les xanthogénates alcalins: ils donnent d'abord un ppté brun, qui bientôt jaunit en passant à l'état cuivreux. Il emploie comme indicateur la diphénylcarbazide symétrique, qui forme avec les sels de cuivre la diphénylcarbazone cuivreuse, caractérisée par sa couleur violette. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [I], 435-439; 6/6, et *G.*, 1903, 33, [II], 134-138; 7/10: [28/5]. Cagliari, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi*.)

J.-W. Bain, *La détermination du titane*. L'aut. a fait une étude comparée des diff. méthodes proposées pour la détermin. du titane. La méthode de Baskerville (*J. Soc. Chem. Ind.*, 19, 419) est supérieure en exactitude à toutes les autres; mais l'aut. est d'avis que la modific. de la méth. de Gooch décrite par Blair (*Analysis of Iron and Steel*, 4th. edition, p. 179) est la meilleure. On trouvera une excellente description du procédé par Pope (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, 29, 372,); elle ne demande pas plus de temps que celle de Baskerville. — *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 10, 1073-91; Octobre. Toronto Univ., Fac. of Applied Science. (*L.*)

G. Goldschmiedt et **O. Hönigschmid**, *Etude de la détermination quantitative des groupes*

méthoxyle et méthylimide. On admet généralement qu'un méthyle lié à l'azote ne s'élimine que par chauffage à haute t. de l'iodure sec de l'amine méthylée sous forme de CH^3I, tandis qu'un méthoxyle se détache déjà par l'action de HI bouillant; sur ces faits reposent les méthodes bien connues de ZEISEL pour la détermin. quantit. du groupe méthoxyle et de HERZIG et MEYER pour celle du groupe méthylimide. Or, les aut. montrent que, pour certaines particularités de structure des subst., les règles ci-dessus ne se vérifient pas complèt. ; ainsi, pour certains dérivés pyridiques, une plus ou moins grande partie du méthyle lié à l'Az s'en va déjà par simple ébull. avec HI. Tous les corps qui dérogent à la règle possèdent un groupe carboxyle ou acyle en α; s'il y a, en outre, d'autres groupes semblables dans d'autres positions, le départ de CH^3 est plus rapide et plus complet; mais s'il manque un substituant acide en α, le phénomène ne se montre plus. Il semble exister quelque chose d'analogue pour les comb. méthylamidées de la série arom. substituées en ortho par des groupes acides (ac. méthylanthranilique). — *M.*, **1903**, **24**, n° 9, 707-19; Novembre. Prague, Chem. Lab. der k. k. deutschen Univ. (*L.*)

P. Kley. *Contribution à l'étude des alcaloïdes.* Analyse des alcaloïdes par réfraction, en étudiant les alcaloïdes libres dans un milieu moins réfringent. La méth. permet de reconnaître très facilement des alcaloïdes d'une même plante. — *R.* (Pays-Bas), **1903**, *22*, 367-384. Lab. de microchimie Delft. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Netolitzky, *Cigarettes de thé.* Dosage de caféine dans la fumée de ces cigarettes usitées en Angleterre, notamment contre la migraine. La teneur varie consid. selon le mode de combustion. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel.*, **1903**, 6, 982-985; 1/11. Pharm. Inst. Innsbruck. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Emile C. Behrendt, *Contribution à la connaissance de l'urine et son analyse. I. Sur une nouvelle méthode rapide pour la détermination quantitative du sucre dans l'urine.* L'aut. passe en revue tous les procédés proposés jusqu'ici pour ce dosage et indique les inconvénients de chacun d'eux. Il indique ensuite une modification apportée par lui au réactif de NYLANDER; pour la pratique de sa méthode, il a construit un « saccharomètre à précipitation » breveté (*D.R.G.M.*, 203087), sur les parois duquel se trouvent indiqués les vol. d'urine et de solut. alcaline de nitrate de Bi. A partir du bas de l'appareil se trouve une graduation donnant directement le pourcentage de sucre d'après la hauteur du précipité. Le nouveau réactif s'obtient en dissolvant 32gr.,747 de la combinaison $Bi(AzO^3)^2 OH).Bi(AzO^3)(OH)^2$ dans 450cc. de NaOH demi-normale, ajoutant une solut. de 50gr. de sel de Seignette, et amenant à 1 litre. Les résultats sont exacts à 0,1 °/o près. — *B.*, **1903**, **36**, 3390-3399; [1/10]. Berlin. (*G. Laloue.*)

V. Slyke, *Note sur la séparation des composés azotés.* Le travail de l'aut. est dirigé au point de vue du fromage et du lait. Pour la séparation des composés azotés du fromage, la description et la discussion des méthodes employées est présentée de la manière suivante : 1° Prélèvement de l'échantillon; 2° Détermination de l'Az total : 3° Extraction des produits sol. dans l'eau; 4° Détermination de l'Az sous forme de paranucléine; 5° Az sous forme de protéines coagulables par la chaleur en sol. neutre : 6° Az sous forme de caséoses; 7° sous forme de composés acides amidés ; 8° sous forme de peptones; 9° sous forme d'AzH^3; 10° sous forme de lactate de paracaséine. Pour le lait, l'aut. indique le dosage de l'Az total, Az sous forme de caséine, albumine, caséine, composés acides amidés, peptones, AzH^3. Il termine par une méthode de dosage du chloroforme ajouté dans les deux comme antiseptique. — *Ch. N.*, **1903**, **88**, 79-81, 92-95; 14/8, 21/8. (*Laurent.*)

A. Partheil, *Les résultats de la recherche biologique des substances albuminoïdes dans leurs applications en chimie légale et en chimie des denrées alimentaires.* Emploi des sérums. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u G. Mittel*, **1903**, 6, 923-926; 15/10. Bonn. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G. Fendler, *Sur le dosage des substances albuminoïdes, du lactose et des sels dans le beurre et la margarine.* Critique de la méth. indiquée aux Vereinbarungen. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1903**, 6, 981-982; 1/11. Pharm. Inst. Univ. Berlin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Prior, *L'emploi de la levure comme réactif dans la chimie des denrées alimentaires.* La levure peut servir à séparer les diff. sucres : *Saccharomyces Marxianus* fait fermenter le saccharose, le glucose et le fructose, pas le maltose; *Saccharomyces octosporus* attaque le maltose, le glucose et le fructose et pas le saccharose; *Saccharomyces apiculatus* attaque le glucose et le fructose, pas le saccharose et le maltose. Les levures hautes à invertine dédoublent le mélitriose en fructose et mélibiose, et ne décomp. pas le melibiose lui-même; les levures basses à invertine décomp. le mélitriose en fructose et mélibiose, et le mélibiose en galactose et glucose; la levure SAAZ attaque la plupart des sucres et pas les dextrines; la levure FROHBERG attaque faiblement les dextrines; la levure LOGOS attaque les sucres et les dextrines. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1903**, 6, 916-922; 15/10. Nuremberg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Tambon, *Recherche des huiles étrangères dans l'huile d'olive. Quelques critiques sur les procédés actuels.* — *R. internat. falsific.*, **1903**, **16**, 132-134; Sept.-Oct. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G. Fendler, *Recherche du jaune d'œuf dans la margarine.* L'aut. fait l'historique de la question, puis décrit sa façon d'opérer; 300gr. magarine sont chauffés 2-3h. à 50°; on agite ensuite avec 150cc. de sol. de NaCl à 2 °/o en maintenant à 50°. On laisse refroidir pour séparer la graisse; le liq. aq. est traité par 1cc. H^2SO^4 à 1 °/o pour 10ccm. de liq., soumis à l'éb., refroidi, puis traité par 2cc. éth. Si la couche éth. est incolore, on peut conclure à l'absence de jaune d'œuf; si elle est jaune, du jaune d'œuf peut être présent; pour faire la distinction d'avec les colorants, on soumet la sol. salée à la

dialyse; on peut conclure à la prés. de jaune d'œuf si la sol. se trouble après dialyse du NaCl, et si cette sol. redevient limpide après addition de NaCl. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1903, 6, 977-980; 1/11. Pharm. Inst. Univ. Berlin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

S. Posternak, *Sur un nouveau principe phospho-organique d'origine végétale, la Phytine.* La phytine forme la plus grande partie des éléments phosphorés non minéraux existant dans les plantes; elle a la constitution d'un ac. anhydro-oxyméthylène-diphosphorique $C^2H^8P^2O^9$. Elle résiste aux alcalis et est décomposée à chaud par les ac. minéraux en inosite et ac. phosphorique. — *C. r. Soc. Biol.*, 1903, 1190-92; [24/10]. (*H. Leroux.*)

Jablin-Gonnet, *Sur la présence de l'acide salicylique dans les merises.* Le suc de merises contient 20 à 30 milligr d'hydrure de salicyle par litre. Or, ce suc est souvent ajouté comme colorant à certains sirops; il y a donc lieu de tenir compte de ce fait dans l'appréciation des falsifications. — *A. ch. anal.*, 1903, 8, 371; Octobre. (*G. Reverdy.*)

F. Weis, *Etudes sur les enzymes protéolytiques de l'orge en germination.* L'aut. se prop. de dém. l'existence de l'enzyme protéolytique, d'étudier l'influence des agents sur la protéolyse, et de rechercher la place que cet enzyme doit occuper dans la série. Les extraits de malt sont prép. au 9e j. de la germination, en traitant le malt vert, non desséché, par l'eau. Dans des art. suivants l'aut. poursuivra la solution des questions posées. — *A. brass. et distill.*, 1903, 6, 361-370; 25/8. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Weis, *Etudes sur les enzymes protéolytiques de l'orge en germination.* Dans la 1re phase de la protéolyse, le dédoubl. en albumoses se fait déjà à des t. basses. L'optimum est à 51°, avec les limites d'action de 40 à 70°. Le dédoubl. des albumoses en subst. non pptables. par le tanin est beaucoup plus lent; l'optimum est 47-48°. — *A. brass. et dist.*, 1903, 6, 388-396; 10/9. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Weis, *Etudes sur les enzymes protéolytiques de l'orge en germination.* (Suite.) Influences de la quant. de ferment, de la conc., de la durée à même t. et à t. diff., du temps sur des quant. de ferment diff., du temps pour des conc. de protéine diff., sur la protéolyse. — *A. brass., et dist.*, 1903, 6, 409-417; 25/9. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Weis, *Etudes sur les enzymes protéolytiques de l'orge en germination.* (Suite et fin.) L'extrait aq. d'orge en germination a des propr. protéolytiques très prononcées; il peut provoquer une autodigestion, ainsi qu'un dédoublement des subst. alb. ajoutées. Le phén. présente deux phases: la phase hydrolytique formant des albumoses, et une phase à dédoublement plus profonde donnant des comp. non protéiques cristallins: ces deux phases supposent deux enzymes, la peptase et la tryptase. La pption par l'alc. de l'extrait de malt supprime le pouvoir tryptique, maintient le pouvoir pepsique. Les propr. chim. et phys. des enzymes sont: solub. égale dans l'eau, l'ac. lactique et la glycérine; diffus. faible à travers une membrane animale; destruction à 70° à l'état humide, au delà de 95° à l'état sec; destruction par la congélation du pouvoir pepsique; influence douteuse de la lumière; sensibilité considérable aux acides, alcalis forts, antiseptiques; conservation par addition de toluène. Les enzymes protéolytiques de l'extrait de malt attaquent les alb. animales et végétales. Le grain d'orge non germé a un pouvoir pepsique très faible et pas de pouvoir tryptique. — *A. brasserie et dist.*, 1903, 6, 434-442 et 461-474; 10/10 et 25/10. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J.-H. Kastle et **Mary T. Clark**, *Sur la présence de l'invertase dans les plantes.* En faisant des essais pour obtenir de l'inulase exempte d'autres ferments, les aut. furent frappés de la grande dissémination de l'invertase dans les végétaux; un très grand nombre de plantes ont été examinées. Des résultats obtenus sur 90 échantillons provenant de 14 familles différentes, il résulte que la présence de l'invertase dans les organes des plantes est plus constante que celle de la diastase; elle se présente abondamment dans les feuilles des plantes. On l'a trouvée dans des tubercules de pommes de terre en train de pousser et dans l'artichaut. L'invertase ne se trouve pas seulement dans les plantes dont le sucre de canne est la réserve caractéristique; mais on l'a trouvée aussi abondamment dans les plantes dont l'amidon et l'inuline sont les matériaux de réserve. — *Am.*, 1903, 30, no 5, 422-427; Novembre. (*E. Theulier.*)

A. Griffiths, *Note sur les pigments du géranium et autres plantes.* Les pigments décrits par l'aut. sont des substances crist., possédant les couleurs caractéristiques des fleurs dont ils proviennent; ils sont inodores. Ils peuvent être conservés en tubes scellés; analysés, ils contiennent C, H, O, Az et S. Le pigment de géranium cependant ne contient ni Az, ni S. Les pétales des fleurs sont macérés dans l'alcool (90 %) pendant plusieurs heures, chauffées, filtrées et ensuite évaporées dans le vide. Une sol. alcool. du pigment rouge, évaporée à siccité, donne une substance crist. qui fut soumise à l'analyse et donna des chiffres correspondant à la formule $C^{15}H^{10}O^6$. Plusieurs dérivés acétylés furent obtenus. Les solutions de pigments dans l'alcool émettent des rayons qui diminuent la résistance du sélénium. — *Ch. N.*, 1903, 88, 249-250; 20/11. (*Laurent.*)

E. Kollegorsky et **O. Zassouchine**, *De l'influence de l'alimentation hydrocarbonée de la levure sur le rapport des gaz échangés.* Le rapport des gaz échangés par l'action respiratoire de la levure ensemencée en glucose, fructose ou maltose augm. d'abord, puis diminue pour augm. de nouveau insensiblement, mais en dépassant touj. l'unité. Avec le saccharose, le rapport augm. tou-

jours, mais au début il est inf. à l'unité. Avec le raffinose, le rapport est longtemps inf. à l'unité, puis augmente, mais seulement après l'absorption entière de l'oxygène. Avec les alcools, le *Saccharomyces cerevisiæ* donne un rapport sup. à l'unité, tandis que *Schizosaccharomyces Pimbe* donne un rapport $\frac{CO^2}{O}$ inf. à l'unité. Avec la mannite, le rapport est touj. inf. à l'unité, de 0,83 à 0,89. Le rapport des gaz échangés par les cultures ensemencées dans la sol. nutritive privée d'hydrates de C est voisin de l'unité. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, 2e *Abt.*, 1903, 11, 95-105; 27/10. Lab. bot. de l'Ecole sup. féminine St-Pétersbourg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W. Palladin, *Sur la respiration normale et intramoléculaire des algues monocellulaires Chlorothecium saccharophilum.* Ces algues sont aérobies, leur coeff. respir. $\frac{CO^2}{O^2}$ est < 1. Leur croissance est impossible sans O. Action de CO^2 et de H sur le coeff. respir. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, 2e *Abth.*, 1903, 11, 146-153; 11/11. Pflanzenphysiol. Inst. der Univ. St-Petersburg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Gab. Bertrand, *Sur la recherche et sur la preuve de l'existence de l'arsenic chez les animaux.* Dans ce mém. l'aut. a réuni et développé les recherches sur lesquelles il a déjà fait plusieurs communications. On trouvera tout le détail du mode opératoire suivi et des appareils utilisés dans ces expériences. — *A. ch.*, 1903, [7], 28, 242-275; Juin. (*A. Granger.*)

A. Mouneyrat, *Y a-t-il de la glycérine libre dans le sang normal.* La présence de glycérine constatée dans le sang proviendrait soit des glycérophosphates, soit des éthers de la glycérine présents dans le sérum et décomposés ou saponifiés pendant les opérations analytiques. — *C. r. Soc. Biolog.* 1903, 1207-08; [24/10*]. (*H. Leroux.*)

L. Monfet, *L'urine normale ne contient pas de soufre neutre.* Le soufre neutre présent dans l'urine est du soufre acide et n'est autre que le soufre de H^2SO^4 sulfoconjugué au groupe phénol, formant des composés stables en présence de HCl, décomposables par l'action d'un acide et d'un oxydant. L'indoxylsulfate de potasse, dérivé sulfoconjugué normal et constant dans l'urine, est différent de l'indican, dérivé glyco-conjugué anormal et non constant dans l'urine. — *C. r. Soc. Biolog.*, 1903, 1169-71; [17/10]. (*H. Leroux.*)

L. Monfet, *L'indican, nature et théorie.* L'indican urinaire est un glucoside dont la formation traduit une action défensive de l'organisme à l'égard de l'indol provenant des putréfactions intestinales: ou l'indol formé subit la sulfoconjugaison dans l'intestin et est éliminé, où il passe dans la circulation et est oxydé, devenant oxy, dioxy, trioxy-indol, puis indigotine insoluble, qui est solubilisée par l'action de la glycosulfoconjugaison donnant l'indican très sol. — *C. r. Soc. Biolog.*, 1903, 1211-13; [24/10*]. (*H. Leroux.*)

A.-J.-J. Vandevelde, *Sur la toxicité des couleurs d'aniline.* L'aut. a appliqué sa méth. plasmolytique à la dét. de la toxicité des couleurs d'aniline. Les résultats ne concordent pas avec ceux de Chlopin. La toxicité n'est en rapport ni avec la couleur, ni avec la comp. chim. L'aut. annonce ses recherches déjà commencées avec du matériel animal. — *Chemisch Weekblad*, 1903, 1, 53-56; 31/10; [3/10]. Gand. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

S. Posternak, *Sur la matière phospho-organique de réserve des plantes à chlorophylle. Procédé de préparation.* Les graines oléagineuses sont débarrassées de leur huile, pulvérisées et extraites par HCl très dilué. On ajoute $NaCO^2.CH^3$ à ces extraits pour remplacer HCl par ac. acét., puis de l'acétate de Cu jusqu'à cessation de ppté. On lave le ppté, puis on le traite par H^2S; le liquide filtré est évaporé dans le vide. On a une poudre renfermant près de 20 % de P, c'est un mél. de sels de Mg et Ca avec un ac. phospho-organique. Des céréales et des légumineuses, l'extraction se fait mieux avec H^2O. — *C. r.*, 1903, 137, 202-204; [20/7*]. (*A. Granger.*)

Smith, *L'aluminium principal élément inorganique d'une Proteacée et la présence du succinate d'Al ds un arbre de cette espèce.* L'aut. annonce la découverte d'une plante d'Australie, *Orite excelsa*, qui utilise par sa croissance de grandes qttés d'Al. Cet arbre peut atteindre 3 pieds de diamètre. Au centre se trouve un dépôt de $Al^2(C^4H^4O^4)_3Al^2O^3$. La cendre contient jusqu'à 79,61 % d'Al^2O^3. Au centre d'un autre échantillon de la même famille, l'aut. trouve 4,3 % d'Al^2O^3, du Co et 3 % Mn. Ds le dépôt de succinate, l'aut. a reconnu la présence d'ac. butyrique libre, qui donne de l'ac. succinique par oxydation et réagit sur le sel basique d'Al en sol. — *Ch. N.*, 1903, 88, 135-136; 11/9. (*Laurent.*)

Maurice Javillier, *Sur quelques ferments protéolytiques associés à la présure chez les végétaux.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé dans *Rép.*, 1903, 3, 336. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 693-697; 5/7. (*A. Granger.*)

Em. Bourquelot et **H. Hérissey**, *Sur la lactase.* La lactase est un enzyme spécial, que l'on peut rencontrer accompagnant l'émulsine ou à l'état isolé, de même que l'on rencontre de l'émulsine sans lactase, faits d'accord avec l'hypothèse de l'individualité des deux ferments. — *C. r.*, 1903, 136, 56-59; [6/7*]. (*A. Granger.*)

Propriétaire-Gérant: George F. JAUBERT
IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

J. Freundlich, *Méthode simple pour la détermination du poids spécifique de liquides, spécialement d'huiles liquides.* La méthode est basée sur les faits suivants : Lorsque, dans un récipient rempli d'un liq., se trouve un tube plus étroit, ouvert aux deux extrémités, les deux niveaux sont égaux, pour peu que le tube ne soit pas trop étroit et ne donne pas lieu à des phénomènes capillaires. Mais si le tube renferme un liq. dont la D est autre que celle du liq. qui se trouve dans le grand récipient et que les deux liq. ne soient pas miscibles, le niveau dans le tube est plus élevé ou moins élevé, suivant que la D. du liq. qu'il renferme est moins ou plus grande que celle du liq. externe. Dans les deux cas, la pression de la colonne liq. dans le tube est égale à la pression de la colonne liq. externe. On plonge dans un cylindre rempli d'eau dist. un tube gradué de 6-8mm., dont l'extrémité supérieure est fixée à un support. C'est dans ce tube qu'on verse l'huile et on détermine la longueur des deux couches liq. — *Oest. Ch. Ztg.*, 1903, 6, 457-59; 15/10. (*Willenz.*)

Gab. Bertrand, *Régulateur de pression pour distillations fractionnées sous pression réduite.* Le mém. est accompagné d'une fig. indispensable pour la compréhension de l'appareil. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 776-778; 20/7. (*A. Granger.*)

Gab. Bertrand, *Séparateur pour distillation fractionnée sous pression réduite.* — *Bl.*, 1903, [3], 29, 778-779; 20/7. (*A. Granger.*)

Braconnier et **G. Chatelain**, *Un nouveau réfrigérant.* C'est un réfrigérant à double circulation d'eau ; la vapeur se trouve circuler entre deux tubes refroidis l'un extérieurement, l'autre intérieurement par un courant d'eau. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 779-780; 20/7. (*A. Granger.*)

H. Schimmel, *Brûleur de* Bunsen *s'allumant automatiquement* Un robinet à deux voies règle l'arrivée du gaz au brûleur et à un tube latéral. Celui-ci est pourvu d'une pilule de mousse de platine. Construit par la firme Julien Schrober, Berlin. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1037; 21/10. (*Willenz.*)

F. Bohn, *Un nouvel appareil dessiccateur.* — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1037; 21/10.

H. Schumacher, *Appareil pour lavage automatique des précipités sur filtre.* — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1060; 28/10.

C. Glatzel, *Récipient à action triple pour laver et absorber les gaz.* — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1060; 28/10.

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

J. Aloy, *Sur les conditions de production et de stabilité de l'acide hyposulfureux.* Cet ac. se produit rapid. par action de S sur une solut. alcoolique de SO^2. La présence d'alcool, de sels neutres augmente la stabilité de l'ac. Les rayons solaires, les ac. facilitent la déc. de $H^2S^2O^4$. Le mode de destruction dépend de la quantité de H^2SO^4 existant dans la solut.; la déc. augmente avec la teneur en H^2SO^4. — *C. r.*, 1903, 137, 51-53; [6/7*]. (*A. Granger.*)

Fritz Vogel, *Recherches sur les nitrites.* On peut préparer aisément les nitrites par double échange entre le nitrite d'Ag et un chlorure métallique. Une solut. de $AgAzO^2$ se prépare en traitant 1mol. $AgAzO^3$ par 1mol. $NaAzO^2$. Le sel de Ba est sol.; il correspond à $Ba(AzO^2)^2H^2O$; il se ppte quand on verse de l'alcool dans sa sol. aq. Les sels de Ca et Sr ont même formule et se préparent de même. Des recherches sur le sel de Mg n'ont pas abouti complètement; de même pour Gl, par suite de l'instabilité des corps cherchés. En traitant mol. à mol. $Ba(AzO^2)^2H^2O$ par $ZnSO^4 + 7H^2O$, on a eu une solut. qui perdait AzO par concentration; l'action de $NaAzO^2$ sur $ZnSO^4 + 7H^2O$ n'a pas été plus heureuse. Avec Cd on n'a également rien obtenu de satisfaisant. Le sel de Li s'obtient par double échange entre $Li^2SO^4.H^2O$ et $Ba(AzO^2)^2H^2O$; la solut. est concentrée dans le vide à 50°, puis séchée sur H^2SO^4. Elle donne des cristaux de $LiAzO^2 1/2H^2O$. La même réact. peut s'appliquer au Tl; elle donne un sel normal anhydre. L'aut. complète son mém. par des mesures de conductibilité. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 35, 385-413; 8/7. (*A. Granger.*)

Eduard Jordis et **E. H. Kanter**, *Contribution à la connaissance des silicates.* Etude de

1. Les extraits paraissant dans le *Répertoire* étant sans exception rédigés spécialement à son usage, leur reproduction *même avec indication de source*, est interdite.

l'action des solutions des terres alcalines sur la silice, de l'eau sur les silicates alcalino-terreux. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 35, 148-153, 21/5 et 336-346, 20/6. (*A. Granger.*)

N.-V. Kultascheff, *Sur les points de fusion du silicate de calcium $CaSiO^3$, du silicate de sodium Na^2SiO^3 et de leurs mélanges.* $CaSiO^3$ fond au-dessus de 1400°, Na^2SiO^3 fond à 1007°. Dans un mélange renfermant 10 à 20 % de $CaSiO^3$ et de 90 à 80 % de Na^2SiO^3, le point de fusion est inférieur à celui de Na^2SiO^3 seul; pour 10 % $CaSiO^3$, il est à 970° et à 938° pour 20 %. Les points de fusion du mél. s'élèvent quand le mél. renferme plus de 20 % $CaSiO^3$, jusqu'à une teneur de 60 %, F. 1160°. Au delà, il y a abaissement de F. jusqu'à 1128°, qui correspond à 80 % de $CaSiO^3$, puis F. recommence à s'élever; pour 85 % $CaSiO^3$, il est de 1150°. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 35, 187-193; 21/5. (*A. Granger.*)

M. Sack, *Bibliographie des alliages métalliques.* Indication des titres de 880 mém. relatifs aux alliages et des publications qui les renferment. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 35, 249-328; 20/6. (*A. Granger.*)

A. Seyewetz et **P. Trawitz**, *Action du persulfate d'ammoniaque sur les oxydes métalliques.* Avec les protoxydes, il peut y avoir soit déplacement de AzH^3 et formation de persulfate correspondant, soit production de peroxyde. Les sesquioxydes et les peroxydes peuvent produire l'oxydation de AzH^3 et former un sulfate ou produire ce sulfate en dégageant O. Avec des corps comme les hydrates de Cr ou Mn, il y a peroxydation complète. — *C. r.*, 1903, 137, 130; [13/7*]. (*A. Granger.*)

A. de Schulten, *Sur une proprieté particulière à quelques sels hydratés.* Le phosphate $Mg^3(PO^4)^2 + 22H^2O$ et l'arséniate de même formule retiennent à 100° le premier moins de 4^mol.; le second moins de 5^mol. de H^2O. De même, d'autres sels hydratés, la gay-lussite, par exemple, $CaCO^3Na^2.CO^3.5H^2O$, perd beaucoup de H^2O à 100°; presque la totalité. Ce qu'il y a de singulier, c'est que des corps comme le phosphate et l'arséniate magnésiques à $8H^2O$, la pirssonite $CaCO^3.Na^2CO^3.2H^2O$, sont stables dans ces conditions et restent plus hydratés que les corps précédents chauffés à 100°. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 724-726; 20/7. Paris, Lab. de recherches chimiques de la Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

G. Doby, *Sur l'action du calcium sur l'ammoniaque alcoolique.* Ca en présence de AzH^3 et $C^2H^5.OH$ donne de l'éthylate de Ca. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 35, 93-105; 30/4. (*A. Granger.*)

A. Bolis, *Sur la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans le citrate d'ammonium.* Il résulte des rech. de l'aut. qu'en moyenne 0,457 % de phosphate ammoniaco-magnésien se dissolvent dans le citrate d'ammonium, à la t. ord. A ch., cette solubilité atteint env. 0,60 %. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1151; 25/11. Milan. (*Willenz.*)

A. Recoura, *Combinaison du sulfate ferrique avec l'acide sulfurique.* A une solut. aqueuse contenant 1^mol. $FeSO^4$ + Aq dans 500^gr., on ajoute 3^mol. de H^2SO^4. Après quelques heures, il se dépose une poudre blanche que l'on essore et sèche sur du dégourdi de porcelaine; on lave ensuite le produit avec de l'acétone et on sèche sous une cloche. Il s'est formé dans ces conditions de l'ac. ferrisulfurique $Fe^2O^3.4SO^3.9H^2O$ ou mieux $Fe^2O^3.3SO^3.H^2SO^4.8H^2O$. Si l'on augmente la quantité de H^2SO^4, avec 6^mol. par exemple, la combinaison se produit en quelques minutes; on a le même produit. L'ac. ferrisulfurique se dissout aisément dans H^2O, mais il est moins stable que le corps corresp., l'ac. chromosulfurique. De suite, la sol. se comporte comme un mél. de H^2SO^4 et $Fe^2O^3.3SO^3$, même à 0°. Ce corps complexe est bien un composé défini; il peut former des éthers. — *C. r.*, 1903, 137, 118-120; [13/7*]. (*A. Granger.*)

A. Recoura, *Sur l'acide ferrisulfurique et le ferrisulfate d'éthyle.* On dissout 20^gr. d'ac. ferrisulfurique dans 200^gr. d'alcool à 96° à l'ébull.; la liqueur brune obtenue a été abandonnée au repos dans un flacon bouché. Au bout de plusieurs mois, on a évaporé dans le vide absolument sec et l'on a eu une matière jaune friable $Fe^2O^3.3SO^3.SO^4(C^2H^5)^2 + 4H^2O$ qui, dissoute dans H^2O, se dédouble en $Fe^2O^3.3SO^3$ et $(C^2H^5)^2SO^4$. La sol. se comporte, par suite du dédoublement de ce dernier composé, comme si elle renfermait $Fe^2O^3.3SO^3$, $SO^4H.C^2H^5$ et C^2H^6O. Le ferrisulfate d'éthyle est un éther, que l'on saponifie facilement en le chauffant au b.-m. pendant 48^h.; il est moins stable que l'ac. sulfovinique. En étudiant sa neutralisation et sa ppitation par $BaCl^2$, on voit que l'on est bien en présence d'un corps renfermant 3^mol.,5 de H^2SO^4 avant la saponification et 4^mol. après. L'action de la chaleur sur l'ac. ferrisulfurique montre que, sur les $8H^2O$ qu'il renferme, $6H^2O$ jouent le rôle d'eau d'hydratation et que $2H^2O$ font partie de la molécule; il faut donc écrire ce corps $Fe^2O^3.3SO^3.H^2SO^4.2H^2O + 6H^2O$. En dissolvant du sulfate ferrique dans HCl bouillant, il se produit de l'ac. ferrisulfurique en même temps que $FeCl^3$. — *C. r.*, 1903, 137, 189-191; [20/7*]. (*A. Granger.*)

G. Charpy, *Sur l'action de l'oxyde de carbone sur le fer et ses oxydes.* CO agit sur Fe comme un cément; au-dessus de 750° environ, le dépôt du carbone ne s'effectue pas et Fe se carbure nettement. Au-dessous de cette t., il y a carburation accompagnée d'un dépôt de C. La vitesse de cémentation augmente jusqu'à 900°, t. à partir de laquelle elle reste sensiblement constante. En poursuivant suffisamment longtemps le contact de Fe et CO, on arrive à la séparation de graphite dans le métal; si l'opération se fait en présence d'une quantité limitée de CO, la carburation s'arrête quand CO^2 formé a acquis une certaine valeur; la cémentation est alors limitée. Quand on fait agir CO sur Fe^2O^3, il y a réduction d'autant plus rapide que la t. est plus élevée. Fe produit se carbure naturellement au contact de CO si la t. a une valeur suffisante. — *C. r.*, 1903, 137, 120-122; [13/7*]. (*A. Granger.*)

P. Chrétien, *Les bleus de Prusse et de* TURNBULL. *Une nouvelle classe de cyanures complexes.* Ces bleus ne sont ni des ferrocyanures ni des ferricyanures. Le bleu de Prusse, purifié par dialyse, ne correspond pas à Fe^2Cy^6K. Deux bleus solubles, préparés en liqueur acide et en liqueur peu acide, correspondaient à $(Fe^2Cy^6)^4KH.6H^2O$ et $(Fe^2Cy^6)^5K^4H.20H^2O$. Ces bleus solubles donnent des bleus avec les sels métalliques. M. WYROUBOFF admet que ce sont les sels d'ac. hypothétiques $Fe^2Cy^{12}H^6$ et $Fe^3Cy^{12}H^8$. Le bleu de TURNBULL serait $(Fe^2Cy^6)^2Fe''$, $8H^2O$: c'est le sel ferreux correspondant au bleu soluble. Le bleu de Prusse a pour composition $(Fe^2Cy^6)^3Fe'''$, $13H^2O$; ce serait donc le sel ferrique correspondant au bleu soluble. La déc. spontanée de l'ac. ferricyanhydrique aux environs de 20° donne un bleu soluble Fe^2Cy^6H, $3H^2O$, qui est l'ac. auquel se rattachent les bleus précédents, acide dont on connait quelques sels acides alcalins obtenus par double déc. La chaleur de formation de Fe^2Cy^6H, $3H^2O$ est de $119^{Cal.},6$: celle qui correspond au remplacement du H par K est de $49^{Cal.},29$. — *C. r.*, 1903, 137, 191-194; [20/7*]. (*A. Granger.*)

J. Matuschek, *Action de l'iode sur les prussiates.* Le prussiate jaune et le prussiate rouge, en solution aq., sont peu à peu oxydés par l'iode, avec mise en liberté d'un prod. bleu à même teneur en fer que le bleu de Prusse. Mais il s'en distingue par son insolubilité dans l'ac. oxalique et dans le tartrate d'ammonium. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1000-1; 10/10. Trautenau. (*Willenz.*)

C. Reichard, *Sur l'influence de l'acide tartrique et des tartrates sur le sulfate de plomb.* Pour dissoudre $PbSO^4$, la présence simultanée d'ammoniaque et d'ac. tartrique ou d'un tartrate est nécessaire. En ajoutant goutte à goutte à une solution tartro-ammoniacale de sulfate de plomb du chromate de potassium, il y a d'abord form. d'un ppté rouge-brique que l'aut. considère comme un chromate de plomb basique $PbO + PbCrO^4$. Il en conclut que la dissolution du sulfate de plomb est accompagnée d'une décomp., avec form. de sels basiques. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 924-25 et 943-44; 23/9 et 26/9. (*Willenz.*)

M. Richard, *Contribution à l'étude des oxycyanures de mercure.* La majorité des produits commerciaux dénommés oxycyanure de mercure sont complètement ou presque complètement composés de cyanure de mercure $HgCy^2$, l'action des alcalis, de l'ammoniaque n'ayant pas mis en évidence l'oxyde de mercure. — *J. Pharm. Chim.*, 1903, 553-57; [1/12]. (*H. Leroux.*)

Hanriot, *Sur l'argent dit colloïdal.* L'aut. a repris les expériences de KUSPERT et isolé le produit de sa réaction. A 15gr. de K^2SiO^3 dissous dans 150cc. H^2O on ajoute 6cc. de formol, puis, en agitant, 6cc. d'une sol. N/10 de $AgAzO^3$. La liqueur brunit. Additionnée d'ac. acét. sans attendre l'acidité, ni même la neutralité, la solut. ppte et laisse déposer un magma gélatineux d'ac. silicargolique mêlé avec SiO^2. On le lave avec H^2O, puis avec une solut. conc. de K^2CO^3, qui dissout l'excès de SiO^2. Il reste un corps brun, insol. dans H^2O, peu sol. dans AzH^3, sol. dans les alcalis s'il n'a pas été trop séché, et qui forme une poudre brune après dessiccation à l'air. Les sol. alcalines de cette substance pptent par les sels métalliques et les ac. les plus faibles. On peut purifier le corps obtenu par dissol. dans KOH et pptation par CO^2. La masse gélatineuse peut renfermer jusqu'à 17 % d'Ag. L'ac. silicargolique est attaqué lentement par les acides dilués, rapid. par KOH concentrée qui le détruit. La chaleur déc. l'ac. silicargolique avec dégagement gazeux (CO^2 et H). — *C. r.*, 1903, 137, 122-123; [13/7*]. (*A. Granger.*)

A. Lottermoser, *Sur l'argent colloïdal.* L'aut. a reconnu que toutes les préparations d'Ag métallique à l'état colloïdal (collargol de HANRIOT, Ag colloïdal de PAAL, de CAREY LEA, etc.), sont constituées par un mélange d'Ag colloïdal avec de plus ou moins grandes quant. d'autres colloïdes, qui influent plus ou moins sur ses propriétés.

L'Ag colloïdal de CAREY LEA lui a paru, de toutes les préparations obtenues par voie chimique, celle qui possède au plus près les propriétés de l'hydrosol de l'argent, car il ne renferme que des traces d'un autre colloïde. — *J. pr.*, 1903, [2], 68, n° 8, 357-68; 8/10. Dresde, Org. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

O. Boudouard, *Les alliages de cuivre et de magnésium.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1903, 3, 52. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 629-633; 5/7. (*A. Granger.*)

Albert Granger, *Sur les arséniures de cuivre.* L'aut. a indiqué dans un mém. paru aux *C. r.* et analysé *Rép.*, 1903, les propriétés et la préparation de Cu^5As^2. Il complète la question dans le mém. actuel indiquant la composition d'arséniures de Cu naturels et leur mode d'analyse. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 728-731; 20/7. Paris, Lab. de recherches chimiques, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

A. de Schulten, *Production de sels de bismuth cristallisés.* On dissout 50gr. de $Bi(AzO^3)^3 + 5H^2O$ dans 50cc. $HAzO^3(D = 1,2)$ et on ajoute en agitant 3l. H^2O. Au bout de 12 h., on recueille les cristaux formés. Ce sont des tables très minces à contours hexagonaux, striées parallèlement à l'allongement; $D^{15} = 4,928$. Ils correspondent à $5Bi^2O^3.5Az^2O^5.9H^2O$. En ajoutant de l'eau à l'eau-mère du sel précédent, on obtient $5BiO^3.4Az^2O^5.8H^2O$, en cristaux monocliniques avec les faces $p(001)$ dominante, $o^1(101)$ et $c^1(011)$; $D^{15} = 5,29$.

En dissolvant 15gr. de $Bi(AzO^3)^3.5H^2O$ et 7gr. de $HNa^2PO^4.12H^2O$ dans $HAzO^3$ et chauffant au b.-m., pendant que de l'eau tombe goutte à goutte dans la solut., on obtient des cristaux de $BiPO^4$, monocliniques, $D^{15} = 6,325$. Le même procédé permet d'obtenir l'arséniate anhydre en prismes monocliniques: $D^{15} = 7,142$. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 722-724; 20/7. Paris, Lab. de recherches chimiques de la Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

A. Rosenheim, V. Samter et J. Davidsohn, *Sur les combinaisons du thorium.* Mono-

graphie de quelques composés: chlorures, bromures, iodures, fluorures doubles, sulfates doubles, carbonates doubles, oxalates, tartrates et malates doubles, combinaisons avec des corps organiques (alcools, acétone, etc.). — *Z. anorg. Ch.*, **1903**, **35**, 424-453; 8/7. (*A. Granger.*)

J. Koppel et **E.-C. Behrendt**, *Combinaisons du vanadium tétravalent.* En réduisant par SO^2 les solut. sulfuriques de V^2O^5, on a V^2O^4. Si l'on dissout V^2O^5 dans une quantité de H^2SO^4 supérieure à 3 mol., on peut, après réduction et évaporation, obtenir divers sulfates acides. Au b.-m. on a $(VO^2)^2H^2(SO^4)^3 + 5H^2O$; à 125°, à 150° et à 175°, le même sel se produit, mais avec fixation à chaque t. de moins de H^2O; il ne contient alors que 3, 2 et 0,5 H^2O. En poussant jusqu'à 190°, on a le sulfate acide anhydre. Quand le rapport VO^2:H^2SO^4 est supérieur à 1:1,5, on a vers 200° des sels acides; si le rapport est inférieur à cette valeur, les sels sont neutres. Des premiers on passe aux seconds par l'action de H^2O et $C^2H^5.OH$ ou en les chauffant vers 260°. Au delà de cette t., le sulfate de vanadyle n'est plus stable en présence de H^2SO^4. A la t. d'ébull. de H^2SO^4, il y a, en solut. sulfurique, une oxydation qui transforme V de tétra en pentavalent. Les aut. signalent diverses séries de sels doubles: $R^2SO^4.2VOSO^4 + xH^2O$, obtenus en traitant un métavanadate alcalin en solut. dans H^2SO^4 en excès par SO^2, puis un excès de sulfate [K^2SO^4,Na^2SO^4,$(AzH^4)^2SO^4$]; $R^2SO^4.VOSO^4 + xH^2O$, préparés en ajoutant $C^2H^5.OH$ à une sol. aq. du sel $R^2SO^4.2VOSO^4 + xH^2O$. En même temps que des sels sulfatés on a pu isoler des sels sulfités. 1mol. de métavanadate alcalin, additionnée de 1mol. d'alcali, puis réduite en sol. par SO^2, donne des sels bleus, après addition de sulfite alcalin et évaporation sur H^2SO^4: $R^2O.2SO^2.3VO^2 + xH^2O$. Des sels verts $R^2O.2SO^2.VO^2 + xH^2O$ se préparent en réduisant un vanadate alcalin par SO^2, ajoutant le sulfite correspondant jusqu'à redissolution du ppté d'abord formé. Le sulfite de vanadyle $3VO^2.2SO^2.4,5H^2O$ a pu être préparé en chauffant une sol. aq. de 1mol. de AzH^4VO^3 avec 1mol. de $Ba(OH)^2$ et réduisant par SO^2, après cessation de dégagement d'AzH^3, le sel de Ba formé. En ajoutant H^2SO^4, on a une solut. de VO^2, que l'on sature de SO^2 au b.-m. Il se dépose par concentration des cristaux bleus répondant à la composition précédente. — *Z. anorg. Ch.*, **1903**, **35**, 154-186; 21/5. (*A. Granger.*)

H. Moissan et **Wilhelm Manchot**, *Préparation et propriétés d'un siliciure de ruthénium.* On chauffe au four électrique dans un creuset de charbon 1gr.,5 Ru, 15gr. Si et 5gr. Cu. On traite ensuite le culot par une lessive de NaOH au b.-m., puis par un mél. de HFl et $HAzO^3$. Après ces traitements, il reste des cristaux blancs, d'aspect métallique, de RuSi, que l'on sépare du carborundum auquel ils sont mélangés avec l'iodure de méthylène. Ru Si est crist. en prismes terminés par des pyramides; $D^4 = 5,40$; il raie le cristal de roche, la topaze. C'est un corps très stable. F l'attaque aisément, mais Cl, Br, I ne réagissent qu'incomplètement, même sous l'action de la chaleur. Ru Si brûle quand on le chauffe brusquement dans O; il est attaqué par $KClO^3$ et $Cr^2O^7K^2$ fondus, S, Na, Mg. Les ac. sont sans action; le mél. $HFl + HAzO^3$ n'agit à chaud que très lentement. Les alcalis fondus ont peu d'action. L'analyse de ce composé a été faite en suivant la méthode indiquée par Joly pour attaquer le Ru. — *C. r.*, **1903**, **137**, 229-232; [27/7*]. Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

ÉLECTROTECHNIQUE

K. Elbs, *Progrès réalisés dans le domaine de l'électrochimie technique.* Mémoire embrassant l'électrométallurgie, la prod. de prod. chim. au four électrique et par électrolyse. — *Ch. Ztg.*, **1903**, **27**, 1072-75; 31/10. (*Willenz.*)

Wilhelm Oeschli, *La formation électrolytique des perchlorates.* Dans ce long mémoire, l'aut. s'est proposé d'éclairer certains points que les études antérieures de Winteler et de Förster ont laissés obscurs. Le mémoire étudie la production du perchlorate dans les sol. neutres ou alcalines de chlorate, puis dans les sol. acides de $HClO^3$. Il électrolyse les premières entre une anode de platine poli ou non et une cathode de platine platiné, *sans* diaphragme; dans ces conditions, en effet, la réduction cathodique est nulle; en sol. acide, au contraire, l'emploi d'un diaphragme s'impose; dans ce cas le compartiment anodique contient $HClO^3$, le compartiment cathodique $NaClO^3$ en quantité équivalente. Dans le circuit du vase d'électrolyse, se trouvent un voltamètre à gaz d'Œttel, qui sert à déterminer l'absorption de l'oxygène dans le vase à $NaClO^3$ pendant le cours de l'électrolyse, et un voltamètre à cuivre d'Œttel, permettant de fixer par pesée la quantité de courant utilisée, après l'électrolyse. L'aut. a employé des produits purs et préparé (par action de H^2SO^4 aq. sur Ba $(ClO^3)^2$ dilué et concentration du liquide filtré au bain-marie à 40° dans le vide) une sol. de $HClO^3$ env. 2,5 n. La formation de $NaClO^4$ se déterminait en titrant, comme d'usage, le $NaClO^3$ disparu par $FeSO^4$ et $KMnO^4$.

Les essais préalables de l'aut. confirment le fait connu que, pour une densité de courant suffisante, la conc. de $NaClO^3$ doit être très faible pour que le rendement s'affaiblisse, et aussi que le rendement n'atteint point dès les premières minutes sa valeur maxima; celle-ci n'est atteinte que quand la tension du bain, qui grandit en même temps que le rendement, atteint sa valeur maxima. Or l'accroissement de la tension du bain, quand la cathode est platinée et la densité de courant constante, est dû, suivant Förster et Müller, à l'élévation spontanée du potentiel anodique; le rendement en ClO^4 semblerait donc dépendre du potentiel anodique.

Acidité. — Winteler a cru que le voisinage anodique doit être acide pour un bon rendement; les expér. montrent que l'acidité de la sol. anodique paraît légèrement favorable, mais seulement quand la densité de courant est faible.

Alcalinité. — La formation du ClO^4 est très sensible à l'alcali; aussi l'aut. augmente la teneur $\overline{OH}$ très lentement. De plus, dans l'observation de la tension du bain, il faut tenir compte de la chute

de résistance de l'électrolyte que provoque le remplacement de $NaClO^3$ par une quantité équivalente de $NaOH$; aussi l'aut. a-t-il mesuré les variations de résistance de solutions de $NaClO^3$ aq. dont on remplace $NaClO^3$ par des quantités données de $NaOH$. La tension du bain ne diminue que très lentement malgré l'addition de l'alcali et l'abaissement de la résistance du liquide qui en résulte. L'aut. admet que le potentiel cathodique est le même en sol. alcaline qu'en sol. neutre.

Température. — Les constatations de WINTELER sont purement confirmées par les essais de l'aut.; en s'élevant, la température fait rétrograder la formation du $NaClO^4$; elle agit donc comme l'alcalinité. Il en va de même pour la *platinisation de l'anode*, qui abaisse énormément le rendement. Mais l'augmentation de la densité de courant annule partiellement l'influence de la platinisation; elle peut aussi contre-balancer l'influence défavorable de l'alcalinité ou de la température. Une haute densité de courant est donc un facteur essentiellement favorable à la formation de $NaClO^4$.

Théorie. — L'oxygène électrolytique n'oxyde pas ClO^3, comme le pense WINTELER, car l'abaissement du potentiel anodique devrait toujours provoquer une chute du rendement et il n'en est rien, comme on le constate, par exemple, en solution alcaline, où le rendement baisse pendant que le potentiel anodique s'élève. On ne concevrait point, dans cette hypothèse, que l'apparition d'ions $\overline{OH}$, même peu nombreux (faible alcalinité), puisse nuire au rendement ; au contraire, on comprend cette influence si *on attribue la formation du perchlorate à la réaction mutuelle des ions* $\overline{ClO^3}$ *hors de leur décharge;* en effet, l'apparition des ions $\overline{OH}$ nuit à cette décharge.

Selon OESCHLI, les anions du chlorate réagissent avec l'eau lors de la décharge : $2\overline{ClO^3} + H^2O + 2(+) = HClO^4 + HClO^2 + O$. L'oxygène ne se dégage pas et se fixe sur l'acide chloreux : $O + HClO^2 = HClO^3$. Cette théorie, que l'aut. développe, implique la possibilité d'une oxydation de l'acide chloreux par l'oxygène électrolytique; il a vérifié expérimentalement cette possibilité comme nous le verrons. Enfin de l'ozone se développe dans l'électrolyse du chlorate à froid et il ne s'en forme jamais quand il n'y a pas formation de perchlorate ; la théorie pourrait devoir tenir compte de cet agent si l'équation suivante était possible : $6ClO^3 + 3H^2O + 6(+) = 6HClO^3 + O^3$; $HClO^3 + O^3 = HClO^4 + O^2$; c'est-à-dire si l'ozone était susceptible de perchlorater le chlorate; mais l'aut. a cherché en vain à oxyder $NaClO^3$ par l'ozone ; il décrit en détail ces essais négatifs.

En ce qui concerne, au contraire, la 1re exigence de la théorie, à savoir l'oxydabilité de ClO^2 et des chlorites alcalins par l'oxygène électrolytique, l'aut. en a montré expérimentalement la réalité, en opérant : 1° sur des sol. de ClO^2, préparées à l'aide d'ac. oxalique et de chlorate : $2KClO^3 + 2H^2C^2O^4 = C^2O^4K^2 + 2H^2O + 2CO^2 + 2ClO^2$; comme elles conduisent très mal le courant, l'aut. a substitué aux sol. aq. d'anhydride chloreux, des sol. de ce corps dans l'H^3PO^4 aq.; 2° sur des sol. mixtes de $Ba(ClO^2)^2$ et $Ba(ClO^3)^2$, saturées de $Ba(OH)^2$ parce que la neutralisation : $4ClO^2 + 2Ba(OH)^2 = Ba(ClO^2)^2 + Ba(ClO^3)^2 + 2H^2O$ ne marche vite qu'en présence d'un excès de base. Pour doser l'un à côté de l'autre $HClO^2$ et $HClO^3$, ou chlorite et chlorate, l'aut. s'est servi de KI qui aux concentrations des essais n'est pas attaqué par $HClO^3$ mais immédiatement par $HClO^2$; $FeSO^4$ et $KMnO^4$ servaient d'autre part à doser l'oxygène total. Ce procédé d'analyse permet de s'assurer que $HClO^2$ aussi bien que $Ba(ClO^2)^2$ sont facilement oxydés, même sur une anode de platine, par l'oxygène électrolytique. En recherchant le perchlorate sous forme de $KClO^4$, dans les liquides où cette oxydation s'est produite, on n'en trouve point, comme le veut la théorie. Le fait que ClO^2 et $Ba(ClO^2)^2$ sont ainsi oxydés, même en solution très diluée, explique pourquoi l'on ne peut dans l'électrolyse de $NaClO^3$ révéler la formation de ces produits intermédiaires. — *Z. für Electrochemie*, 1903, 9, 807-828 ; 8/10. Electrochemisches Lab. der Techn. Hochschule, Dresde. (*O. Dony.*)

Erich Müller et **Julius Weber**, *Contribution à l'étude de la préparation du nitrite par la réduction électrolytique des solutions aqueuses de nitrate.* Les aut. signalent une littérature étendue relative à la réduction des nitrates par électrolyse; ils recherchent s'il est possible de réduire les nitrates en nitrites sans provoquer la formation simultanée d'autres produits. Ils n'y sont point parvenus en variant les conditions d'électrolyse : matière des électrodes, température, densité de courant, alcalinité, etc. Le rendement en nitrite a oscillé dans vingt essais différents entre 18 et 92 %; à côté du nitrite, il s'est toujours formé AzH^3 et parfois aussi AzH^2OH. Le potentiel cathodique est mesuré au cours de l'électrolyse même au moyen d'une électrode normale, l'anode étant isolée dans un vase poreux. Il résulte de cette dernière circonstance que le compartiment cathodique s'alcalinise pendant l'électrolyse ; pour éviter la variation résultante du potentiel, on alcalinise dès le début le liquide, dont la teneur s'élève alors très peu, étant donné son volume notable. L'aut. donne des courbes comparatives, exprimant la variation du potentiel cathodique en fonction du temps sur des électrodes de matières différentes en sol. de sulfate, de nitrate et de nitrite. En général, les courbes ne se superposent même pas dans des électrolyses effectuées en des conditions apparemment semblables; ce fait résulte de l'influence profonde de l'état des électrodes; au surplus, les courbes pour le platine et pour le cuivre (p. ex.) diffèrent; sur le platine poli, le nitrite est réduit plus énergiquement que sur le cuivre ; il se forme donc moins d'AzH^3 avec ce dernier ; sur du platine platiné, le nitrite dépolarise même plus fortement que le nitrate ; c'est le contraire si la surface cathodique est du cuivre spongieux : c'est le nitrate qui agit comme dépolarisateur; mais cette interversion dans la dépolarisation n'est que provisoire et ne dure que 7 ou 8h. ; pour éviter ce retour à la réduction des nitrites, les aut. indiquent toutefois qu'il suffit de dépolariser de temps à autre la cathode anodiquement; par cet artifice, les aut. exécutent une électrolyse de longue durée du nitrate, sans observer la formation d'AzH^3, le rendement du courant en nitrite étant de 96 %. Des électrolyses de cette espèce, exécutées sur une plus grande échelle, ont montré que le procédé ne paraît pas pouvoir s'adapter à la technique. On peut, avec 90 % de rendement du courant, transformer une solution à 20 % de nitrate en

une sol. à 10 °/₀ de nitrite; mais en général, la production d'AzH^3 grandit en même temps que la densité de courant, condition défavorable; de plus, $\overline{AzO^3}$ ayant une vitesse de migration supérieure à celle de $\overline{AzO^2}$, aussitôt qu'il y a assez de $\overline{AzO^2}$ formé à la cathode, il en passe dans l'espace anodique, où il est en partie oxydé. De plus, des ions acides de l'anode peuvent passer dans la sol. cathodique, s'y neutralisant en partie et mettant d'autre part $HAzO^2$ en liberté. $HAzO^2$ donne AzO ; celui-ci se combine à l'oxygène de l'atmosphère et donne des vapeurs nitreuses que la sol. absorbe de nouveau partiellement. Si tout l'oxygène est ainsi consommé dans l'atmosphère, il se dégage un mélange de Az et de AzO ; tel est, suivant eux, le processus secondaire qui engendre l'Az ; celui-ci ne proviendrait point, comme d'autres le prétendent, de la réduction cathodique. Les aut. n'ont pourtant point démontré ce fait expérimentalement. Comme produit, les aut. ont pu isoler, après saturation de la sol. électrolysée par CO^2 pour ppter $NaHCO^3$, une substance contenant 50-60 °/₀ de nitrite. Le mémoire contient enfin des considérations théoriques sur l'activité spécifique des électrodes de cuivre; suivant eux, celle-ci est due à une sorte d'action catalytique du Cu sur le nitrate; ils ont trouvé, du reste, que la réduction purement chimique du nitrate par le cuivre divisé peut s'accomplir en solution alcaline quoique très lentement. D'une manière générale, suivant les aut., les cathodes d'un métal donné sont capables d'être le siège d'une réduction quand cette réduction peut être exécutée par voie purement chimique par le métal en question. — *Z. f. Electroch.*, 9, **1903**, 955-967; 10/12. [13/11]. Dresde, Electrochemisches Lab. der Techn. Hochschule. (*O. Dony.*)

G. Gin, *Procédé pour la préparation électrolytique du vanadium et de ses alliages.* Description brève d'un procédé basé sur la conductibilité notable d'un aggloméré d'oxyde de vanadium et son attaque par le fluor. Le trioxyde de vanadium est préparé par calcination d'ac. vanadique mêlé de charbon, puis aggloméré par compression avec du goudron et du charbon de cornue pulvérisé; on obtient ainsi des prismes conduisant le courant; la résistance spécifique est de 13.700 microohms par cm à 15°. Un faisceau de ces prismes sert d'anode; comme électrolyte, on emploie un mélange de fluorure de fer et de calcium fondus; la cathode est un bain de fer, auquel le Va libéré à la cathode vient s'incorporer, dans une proportion qu'on varie pour obtenir les différents alliages. Le fluorure de fer ne sert qu'à fournir du fluor à l'anode; celui-ci attaque, en présence de carbone, l'oxyde vanadique, suivant l'équation : $6Fl + Va^2O^3 + 3C = 2VaFl^3 + 3CO$; le $VaFl^3$ se dissout dans $CaFl^2$, et est lui-même électrolysé : $VaFl^3 = Va + 3Fl$. Le fluorure de fer ne sert donc qu'à amorcer l'opération mais on doit en ajouter de temps à autre parce qu'une partie du fluor se volatilise sous forme de fluorure de carbone. — *Z. f. Electroch.*, **1903**, 9, 831-832; 15/10. [Juillet]. (*O. Dony.*)

W. Pfanhauser, *Réponse à une critique de* Langbein, *dans son « Traité des dépôts métalliques électrolytiques »*, relative à une « *Balance voltamétrique* ». Comme le titre l'indique, il ne s'agit point d'un mémoire nouveau. — *Z. f. Electroch.*, **1903**, 9, 860-863; 22/10. [4/10]. (*O. Dony.*)

Mathias Cantor, *Un nouveau récipient pour la mesure des résistances électrolytiques.* Ce récipient convient très bien pour les mesures de conductibilité de liquide salin à des dilutions différentes. Il permet d'effectuer la dilution du liquide, dans le rapport de 1 : 2, dans l'appareil même, très commodément; de plus, le lavage des électrodes et le rinçage des parois s'effectuent avec la plus grande facilité. L'appareil, qui est en somme une pipette à boules, munie d'électrodes bien fixes, se compose de trois boules rattachées l'une à l'autre par des tubes gradués au 1/10cc. La boule inférieure (*a*) contient 30cc. et porte un robinet capillaire et une pointe d'écoulement; la boule médiane (*b*) contient également entre deux traits de jauge 30cc. Enfin la boule supérieure (*c*) a une capacité de 80cc. et est fermée par un petit bouchon rodé. Dans (*a*) se trouvent les électrodes fixées au moyen de verre fusible; après une mesure, on dilue de 1 à 2 en remplissant *b* d'eau pure jusqu'au trait de jauge, et on mélange en agitant le liquide amené tout entier dans *c*; en laissant couler par *a* 30cc., et en remplissant à nouveau *b*, on a une seconde dilution dans le même rapport, etc. Tout l'appareil est fixé par la partie supérieure à une tablette d'ébonite sur laquelle prennent naissance les contacts à mercure; il se place très facilement dans le liquide d'un thermostat. L'appareil est construit par Karl Kramer, souffleur, à Fribourg (Bade). — *Z. f. Electroch.*, **1903**, 9, 922; 19/11, [27/10]. Strasbourg, Physik. Institut. (*O. Dony.*)

Walther Lœb, *Réactions pyrogénées et synthèses au moyen du courant électrique* (III). Voir pour les premiers mémoires : *Z. f. Electroch.*, **1901**, 7, 903, et **1902**, 8, 775-777). L'aut. a étudié antérieurement la décomposition du chloroforme par un fil de platine chauffé au rouge sombre par le courant électrique; il conclut à la formation de CCl^2, HCl, C^2Cl^4, C^2Cl^2, Cl^2, C^2Cl^6, C^6Cl^6; la première dissociation conduit donc à la formation d'HCl et de dichlorométhylène CCl^2. L'aut. recherche, dans le présent mémoire, s'il se produit une dissociation de cette espèce quand on décompose de la manière ci-dessus énoncée des produits tels que $C^6H^5.CH^2Cl$, $C^6H^5CHCl^2$ ou $C^6H^5CCl^3$. Il en est bien ainsi dans les trois cas : ainsi $2C^6H^5CHCl^2 \rightarrow 2C^6H^5CCl + 2HCl$. L'aut. étudie en détail théoriquement et expérimentalement les schémas de décomposition de ces trois substances aromatiques. — *Z. f. Electroch.*, **1903**, 9, 903-908; 12/11; [8/10]. Bonn, Chemisches Institut der Univ. (*O. Dony.*)

Joseph Rieder, *Galvanotechnique et photographie.* Suivant l'aut. l'électrolyse est peut-être appelée à rendre service à la photographie, notamment en ce qui concerne la production des couleurs. Il rappelle combien les dépôts électrolytiques sont sensibles aux moindres modifications superficielles de l'électrode; suivant lui, une surface sensible à l'action de la lumière, et changeant sa résistance sous l'action de celle-ci, devrait, si elle était frappée par une image lumineuse pendant qu'elle est le

siège d'un dépôt électrolytique, communiquer à ce dépôt des modifications en rapport avec l'image ; le sélénium n'est cependant point une matière convenable pour cela ; en tout cas, l'aut. ne l'a pas essayé ; mais il a fait des expériences en s'inspirant des pratiques daguerréotypiques. Une plaque d'argent est iodurée superficiellement par une immersion dans une sol. iodée d'éther de pétrole ; la couche sensible devient successivement lors de cette immersion jaune, rougeâtre, bleuâtre et jaune paille ; le dépôt rouge et le jaune conviennent surtout ; après dessiccation à l'obscurité, la plaque est éclairée à travers un négatif pendant un temps convenable ; si la couche est jaune, on pousse jusqu'à une image très peu visible ; si elle est rouge, jusqu'à une image bleuâtre ; puis on soumet la plaque aux vapeurs de mercure ; on dissout l'excès d'AgI par KCAz ou $Na^2S^2O^3$; on peut obtenir ainsi une image positive. La plaque lavée à l'eau est enfin soumise, comme anode, à l'électrolyse dans une sol. de PbO dans NaOH aq. et elle se colore de nuances diversifiées quand on règle bien les conditions du courant, mais ces nuances ne coïncident pas avec les couleurs réelles. L'aut. décrit encore deux variantes de cette expérience. — *Z. f. Elektroch.*, 1903, 9, 911-913; 19/11, [19/10]. Genève. (*O. Dony.*)

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique théorique

A. Trillat, *Réactions catalytiques diverses fournies par les métaux ; Influences activantes et paralysantes.* Pt et Cu se prêtent bien à l'oxydation des alcools en présence de O. En l'absence de O, les alcools sont déshydrogénés au contact d'une spirale métallique incandescente. En présence de ces métaux chauffés, on peut opérer la condensation de 2 mol. d'alcool et une d'aldéhyde formique en méthylal ; ce dernier corps humide donne CH^2O et CH^3OH. Cette action catalytique des métaux est très complexe ; on peut citer, à la suite des principaux faits que nous venons d'énumérer, la transformation du trioxyméthylène en méthylal et de la diméthylaniline en base tétraméthylée. La présence de Pb, S, As dans Cu diminue son activité. — *C. r.*, 1903, 137, 187-189 ; [20/7*]. (*A. Granger.*)

P. Lemoult, *Sur l'acétylène bibromé ; purification, cryoscopie, analyse.* L'aut. a déjà indiqué un mode de préparation de l'acétylène bibromé. Dans la distillation dans Az des produits de la réact. de CHBr : CBr^2 sur KOH alcoolique, on obtient d'abord une portion entre 76 et 77° formée de C^2Br^2 pur. Par cryoscopie, on a obtenu pour le poids moléculaire 183,3 au lieu de 184. Pour l'analyse il faut opérer, pour éviter des explosions, par contact avec CaO et $HAzO^3$, avec des solut. acétiques diluées. — *C. r.*, 1903, 137, 55-56 ; [6/7*]. (*A. Granger.*)

L. Bouveault et **G. Blanc**, *Préparation des alcools primaires au moyen des acides correspondants.* Les aut. ont appliqué le procédé de réduction précédemment indiqué par eux aux acétates d'amyle, butyrate de méthyle, caproate de méthyle, myristate d'éthyle, phénylacétate d'éthyle, hexahydrobenzoate d'éthyle. La méthode a échoué avec le benzoate d'éthyle. — *C. r.*, 1903, 137, 60-62 ; [6/7*]. Paris, Fac. des Sciences, Lab. de Chim. org. (*A. Granger.*)

A. Villiers, *Sur l'éthérification des hydracides.* Lorsqu'un mél. d'hydracides et d'alcool a atteint l'équilibre correspondant à une t. déterminée, un abaissement de t. amène des modifications profondes. Il y a tendance vers un nouvel équilibre avec une excessive lenteur dans le cas de HCl. Avec d'autres alcools monoatomiques, on constate que la vitesse d'éthérification décroît quand le poids moléc. s'élève en général. L'éthérification du glycol et de la glycérine est plus rapide que celle de l'alcool éthylique. A partir de 44° jusqu'à 100° elle est la même, ce qui semble indiquer une différence dans le mode d'action des hydrates de HCl sur le glycol, la glycérine et sur l'alcool ordinaire. — *C. r.*, 1903, 137, 53-55 ; [6/7*]. (*A. Granger.*)

J. Tarbouriech. *Préparation des amines secondaires.* L'action des chlorures acides sur les amines primaires est plus avantageuse que la méthode de GAUTIER : traitement des nitriles correspondants par les acides. Pourtant ce dernier procédé permet de préparer la dibutyramide normale et la diisovaléramide en chauffant à 200° en tubes scellés des poids moléc. d'acide et de nitrile. La dibutyramide peut s'obtenir aussi en traitant en tubes scellés $1^{mol.}$ de chlorure de butyramide et $1^{mol.}$ de chlorure de butyryle à 120-130°. On distille le liquide au b.-m. dans le vide ; le résidu se solidifie en une masse crist. que l'on purifie par essorage, lavage à H^2O et cristall. dans l'alcool. La dibutyramide fond à 107°. L'isobutyramide et le chlorure de butyrile réagissent également pour donner la diisobutyramide, qui crist. spontanément dans le liquide en gros cristaux incolores, F. 173-174°, presque insol. dans H^2O et l'alcool, très sol. dans l'éther. Le chlorure d'isovaléryle et l'isovaléramide peuvent donner aussi la diisovaléramide ; on reprend par H^2O bouillante le résidu de la distillation au b.-m. dans le vide du liquide des tubes scellés. La divaléramide normale se prépare de même, F. 100°. — *C. r.*, 1903, 137, 128-130 ; [13/7*]. (*A. Granger.*)

R. Lespieau, *Sur la constitution du cyanure d'allyle.* En faisant agir Br sur le cyanure d'allyle, en diluant fortement les corps dans chlf., il se produit, si l'on maintient de — 10° à — 14°, HBr en petite quantité. En distillant sous pression réduite à $13^{mm.}$, on eut deux fractions. La première, passant de 60 à 100°, semble formée d'un mél. de produits de substitution du cyanure d'allyle. La seconde, de 125 à 135°, présente toutes les propriétés de $CH^2Br.CHBr.CH^2.CAz$. Le cyanure d'allyle doit être considéré, d'après les propriétés de ce dérivé bromé, comme correspondant à la formule CH^2 : $CH.CH^2.CAz$. — *C. r.*, 1903, 137, 262-263 ; [27/7*]. (*A. Granger.*)

J. Meunier, *Historique des acétals des alcools polyatomiques de la série des sucres. Nouvelles*

recherches sur les conditions de la combinaison de la mannite et du paraldéhyde. L'aut. fait une réclamation de priorité, puis donne le compte rendu de ses expériences sur la détermination des conditions favorables à la combinaison de la mannite et de la sorbite. Avec un excès de paraldéhyde, l'on a obtenu un bon rendement en ajoutant peu de HCl. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 737-742; 20/7. (*A. Granger.*)

C. Marie, *Action de l'acide hypophosphoreux sur la diéthylcétone et sur l'acétophénone.* On fait bouillir au réfrigérant à reflux 3 à 4$^{mol.}$ de cétone et 1$^{mol.}$ d'ac. hypophosphoreux. La condensation s'effectue au bout de 20$^{h.}$; on sépare l'excès de cétone par distillation à 60-80°. Le produit de la réact. est traité par H^2O, saturé par le carbonate de Pb, évaporé à sec et repris par l'alcool bouillant. C'est le sel de Pb de l'ac. $PO^2H^2(C^2H^5)CO(C^2H^5)$, qui crist. par le refroid. Sa sol. aq., traitée par H^2S, donne l'ac.: en évaporant après filtration, on a un sirop incolore, incristallisable. L'oxydation par Br ou $HgCl^2$ donne l'ac. oxyphosphinique $PO^3H^2(C^2H^5)^2CO$. Cet ac. est sol. dans H^2O, l'alcool, l'acétone, l'acétate d'éthyle. L'acétophénone traitée comme la diéthylcétone, en chauffant au b.-m., donne un liq. homogène au bout de 15 à 20$^{h.}$. On effectue le même traitement que plus haut et l'on a facil. le sel $[(CH^3COC^6H^5)PO^2H^2]^2Pb^2$, dont on extrait l'ac. $PO^2H^2CH^3COC^6H^5$, difficil. cristall., F. 70°. L'oxydation par Br donne l'ac. oxyphosphinique combiné à 1$^{mol.}$ d'HBr, tandis que l'oxydation par $HgCl^2$ fournit l'ac. sensiblement pur. — *C. r.*, **1903**, **137**, 124-125; [13/7*]. (*A. Granger.*)

L. Bouveault et **A. Wahl**, *Sur les éthers isonitrosomaloniques et leur transformation en éthers mésoxaliques.* On obtient l'isonitrosomalonate d'éthyle parfaitement pur en dissolvant le malonate d'éthyle dans l'éthylate de Na et faisant passer un courant de nitrite de méthyle dans la sol. maintenue à 20-25°. On distille sous pression réduite pour enlever le plus possible d'alcool et on ajoute après H^2O, puis HCl, qui met l'éther nitrosomalonique en liberté; on rassemble à l'éther, lave et distille. On a un liq. incolore, épais; $D_0^4 = 1,206$; Eb. 172° sous 12$^{mm.}$; insol. dans H^2O, miscible aux dissolvants organiques. Si, dans la préparation de cet éther, on abandonne à lui-même le résidu de la distill. de l'alcool, il se forme des cristaux de sel acide de Na de l'isonitrosomalonate d'éthyle. Ce sel se dissocie au contact de H^2O en donnant une solut. du sel neutre et un ppté huileux de nitrosé. AzO^2 réagit à 0° sur l'isonitrosé; quand la réaction a cessé et que le liquide est saturé de ce gaz, on retire le ballon en empêchant sa t. de dépasser 30°. Au bout de quelque temps, il n'y a plus d'élévation de t. et l'on peut procéder à un fractionnement dans le vide. Il passe une portion sous 12$^{mm.}$ à 95-100° et une autre à 110-130°. La première s'échauffe au contact de H^2O qui détruit sa teinte verte; après refroid., des cristaux de mésoxalate d'éthyle se déposent $COO.C^2H^5.C(OH)^2(COOC^2H^5)$, F. 57°. Le produit bouillant à 110-130° donne avec AzH^3 alcoolique et KOH des sels bien crist., identiques à ceux du nitromalonate d'éthyle. Le malonate de méthyle nitrosé, comme son homologue, a donné un corps qui distille à 168° sous 16$^{mm.}$, F. 67°. Dans la préparation que nous indiquons, en ajoutant à la solut. alcoolique alcaline conc. son vol. d'eau, on a des cristaux de $COOCH^3.C(AzONa).COOCH^3 + 2H^2O$. Avec AzO^2 on a surtout du mésoxalate d'éthyle, F. 81°. — *C. r.*, **1903**, **137**, 196-198; [20/7*]. Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu et **Delange**, *Sur une série de nouveaux acides à fonction acétylénique.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1903**, **3**, 230. Dans le mém. actuel, les aut. ont développé la question et indiqué la prép. des ac. propylpropiolique, isopropylpropiolique, butylpropiolique, triméthyltétrolique, amylpropiolique, isoamylpropiolique, hexylpropiolique, isohexylpropiolique, heptylpropiolique, nonylpropiolique, méthyl-5-pentène-4-ine-2-oïque-1, méthyl-7-octène-6-ine-2-oïque-1 et de quelques dérivés. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 648-662; 5/7. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu et **R. Delange**, *Sur l'hydrogénation des acides acétyléniques. Synthèse des acides caprylique et pélargonique.* Les ac. acétyléniques peuvent fixer 4 H. L'ac. amylpropiolique est attaqué énergiquement quand on fait agir Na sur sa solut. alcoolique et donne l'ac. caprylique. En appliquant la même réact. à l'ac. hexylpropiolique, on obtient l'ac. pélargonique. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 663-664; 5/7. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu et **R. Delange**, *Sur l'hydratation des acides à fonction acétylénique. Nouvelle méthode de synthèse des acides et des éthers β-cétoniques non-substitués.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, analysé dans *Rép.*, **1903**, **3**, 248. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 666-672; 5/7. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu et **R. Delange**, *Observations générales sur les acides acétyléniques R.C : C.CO²H.* Il y a une étroite parenté entre les ac. acétyléniques et les ac. β-cétoniques non substitués. Le dédoublement par la chaleur est identique avec élimination de CO^2; la fixation de 1$^{mol.}$ H^2O donne les ac. β-cétoniques: les alcalis dédoublent les deux sortes d'acides avec formation d'une méthylacétone. La sensibilité des ac acétyléniques vis-à-vis des alcalis interdit, lors de la saponification des éthers, tout excès de réactif; il est bon même de n'agir que par portions. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 676-677; 5/7. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu et **R. Delange**, *Sur les éthers amylchloracryliques.* Quand on fait agir HCl sur la solution alcoolique d'ac. amylpropiolique $CH^3.(CH^2)^4.C : C.CO^2H$, on obtient les éthers d'un ac. éthylénique chloré corresp. Ainsi, en sol. éthylique, on a, en saturant à 0° une sol. à 20 % avec HCl, production d'un amylchloracrylate d'éthyle que l'on extrait à l'éther: HCl se fixe sur la liaison acétylénique. Cl est en position β par rapport au carboxéthyle et le composé a pour formule $CH^3.(CH^2)^4.CCl : CH.CO^2C^2H^5$, que l'on peut transformer en méthylamylcétone, tandis que, si le dérivé chloré était en position α, on arriverait à l'aldéhyde œnanthylique. Le processus transforma-

toire est le suivant : $C^5H^{11}.CCl : CH.CO^2H \rightarrow C^5H^{11}.COH : CH.CO^2H \rightarrow C^5H^{11}.CO.CH^2.CO^2H \rightarrow C^5H^{11}.CO.CH^3 + CO^2$. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 677-678 ; 5/7. (*A. Granger.*)

L. Lindet, *Les hydrates de carbone de l'orge et leurs transformations au cours de la germination industrielle.* On épuise l'orge par le sulfate mercurique, à la t. ordinaire, ce qui ppte les matières azotées et les diastases. La filtrat. est sursaturée par $Ba(OH)^2$, puis traité par H^2SO^4. On concentre ensuite les liq. et ppte par fractions avec l'alcool. Dans le ppté barytique, on peut trouver de la lévosine ; la teneur de l'orge verte diminue par la germination. L'aut. n'a pas rencontré de lévosine dans le malt poussé. L'addition d'alcool à la liqueur amène d'abord la ppitation de gommes ayant une déviation de gauche allant jusqu'à —137° ; ensuite il se dépose des gommes déviant à droite et dont le pouvoir rotatoire va jusqu'à +78°. Les gommes dont le pouvoir rotatoire est intermédiaire, comme celle de Lintner, sont dédoublables par l'alcool en gauche et droite. L'orge et le malt ne renferment que deux gommes, dont la première semble identique à la β-amylane de O. Sullivan ($[\alpha]_D$—146°). L'hydrolyse de cette gomme gauche fournit un mél. de sucres réducteurs en C^6. La seconde gomme est droite et répond aux caractères de l'α-galactane, extraite par Muntz des semences de luzerne. Pendant la germination de l'orge, la galactane augmente progressivement tandis que l'amylane reste sensiblement stationnaire. Il n'y a pas de dextrine. Comme sucres, on trouve du saccharose, dont la quantité augmente au germoir et triple ; pas de maltose. Le sucre réducteur doit être exclusivement du glucose. Le sucrose fournit du glucose et du lévulose, dont la somme augmente parallèlement au saccharose. Le grain utilise les deux sucres, probablement comme cela se passe dans les feuilles de betterave, le lévulose assurant la poussée cellulosique du germe et des radicelles, le glucose présidant à la respiration. Au cours de la germination, l'amidon diminue de 20 °/₀ environ ; le volume des grains va en décroissant régulièrement. — *C. r.*, 1903, 137, 73-75 ; [8/7*]. Paris, Inst. Agronomique. (*A. Granger.*)

L. Maquenne, *Sur la rétrogradation de l'empois d'amidon.* Le dépôt en grumeaux, que donne au bout de quelque temps une gelée homogène d'amidon, n'est ni colorable par I, ni attaquable par le malt ; il est très lentement hydrolysé par les ac. minéraux étendus et bouillants ; il se dissout dans KOH et la solut. neutralisée se colore à nouveau en bleu pur. Ce caractère semble indiquer dans l'amylocellulose formée une fonction lactonique résultant d'une déshydratation partielle de la molécule primitive d'amidon. L'amidon est susceptible de se transformer en amylocellulose ; la transformation est lente et semble s'accomplir d'autant plus rapidement que l'amidon a été plus chauffé au moment de sa gélification. — *C. r.*, 1903, 137, 88-90 ; [6/7*]. Paris, Museum d'histoire naturelle. (*A. Granger.*)

E.-F. Armstrong, *Etude de l'action des enzymes. I. Corrélation des α- et β-glucosides stéréoisomères avec les glucoses correspondants.* Le glucose possède la structure d'une lactone et en sol. se compose d'un mélange de deux lactones stéréoisomères ; en effet les glucoses α- et β-alkylés sont transformés à l'aide d'enzymes en glucosides correspondants.— *Proc.*, 1903, 19, 269 ; 14/11, et *Soc.*, 1903, 83, 1305-1313. Londres, Central Technical College, City and guilds of London Institute, Chem. Dep. (*Ed. Salles.*)

A. Ling, *Action de la diastase sur les granules d'amidon, d'orge brute et maltée.* L'aut. a conduit une série d'expériences avec l'orge et le malt de différentes origines, l'amidon étant mélangé avec la préparation diastasique séchée et macérée avec H^2O à différentes t. Il donne une table contenant les résultats obtenus. Il existe de très grandes différences entre les chiffres trouvés, variant avec les orges employées. L'aut. conclut que dans le procédé de macération, tel qu'il est conduit ds les brasseries, les granules d'amidon sont dissous directement par la diastase et ne sont pas gélatinisés par hydrolyse comme on le croit généralement. Il est probable, dans ces macérations d'amidon, que les produits obtenus diffèrent de ceux qui résultent de l'hydrolyse des pâtes d'amidon, et ceci peut conduire à des résultats importants tant au point de vue théorique que pratique. — *Ch. N.*, 1903, 88, 168-169 ; 2/10. (*Laurent.*)

A. Ling, *Action de la diastase du malt sur la pâte d'amidon de pommes de terre.* L'aut. confirme les résultats de Brown et Millar qui ont montré que la dextrine, un des produits d'hydrolyse de l'amidon de pommes de terre par la diastase, est convertie par action ultérieure de la diastase en parties inégales de d-glucose et maltose, correspondant à 90 °/₀ de maltose et 10 °/₀ de d-glucose. L'aut. émet l'opinion que, si on ne peut déceler aucune trace de d-glucose, c'est que le sucre est immédiatement condensé par l'action de l'enzyme pour former le dextrinose. Quand cependant la diastase est surchauffée, son action condensante est affaiblie, et le glucose d. peut être isolé et identifié. — *Ch. N.*, 1903, 88, 179 ; 9/10. (*Laurent.*)

B. Davis et **A. Ling**, *Action de la diastase du malt sur l'amidon de pommes de terre.* Lorsqu'on chauffe une sol. de diastase au-dessus de 55°, on affaiblit son action et on produit une altération permanente ds la molécule enzyme ; car la diastase garde ses propriétés altérées quand elle est repptée de sa solut. alcoolique et ensuite quand on la fait réagir sur la pâte d'amidon au-dessous de 55°. Cette altération, outre son action affaiblie, donne aussi des produits différents (glucose d), et sa formation varie avec la t. à laquelle elle a été chauffée. Le maximum étant obtenu quand la sol. a été chauffée à 68-70° pendant 15 à 30'. Lorsque ce maximum est obtenu, si la sol. est gardée à la t. de 55°, le glucose d formé diminue, et l'action condensante apparente de l'enzyme peut expliquer la difficulté de déceler le glucose d parmi les produits de l'hydrolyse. Le maximum de glucose formé dans tous les cas n'excède pas 12 °/₀ des produits hydrolytiques totaux. — *Ch. N.*, 1903, 88, 179-180 ; 9/10. (*Laurent.*)

M. Cingolani, *Equation chimique de la fermentation de l'acide urique*. En se servant des cultures pures de la bactérie de l'ac. urique, isolée par M. ULPIANI (voyez un mém. précédent), l'aut. a fait de nombreuses expériences et déterminations sur les produits de cette fermentation. Il parvient à la conclusion que la fermentation de l'ac. urique est un processus d'hydrolyse et d'oxydation qui a lieu suivant l'équation :

$$CO\left\langle\begin{matrix} AzH - CO \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; C - AzH \\ \quad\;\; \| \\ AzH - C - AzH \end{matrix}\right\rangle CO + 2H^2O + 3O = CO\left\langle\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} CO^2 \\ CO^2 \\ CO^2 \end{matrix} + \begin{matrix} H^2Az \\ H^2Az \end{matrix}\Big\rangle CO$$

— *G.*, 1903, 33, [II], 98-124 ; 7/10. Rome, Inst. chim. de l'Université. (*Rossi.*)

Emile Fischer, *Synthèses de polypeptides*. Récemment FISCHER et OTTO ont décrit une nouvelle façon de préparer des polypeptides. D'après ce nouveau procédé l'aut. a préparé une série de tripeptides tels que la diglycylglycine, l'alanylglycylglycine et la leucylglycylglycine. Le premier de ces corps constitue le tripeptide le plus simple ; il est analogue à la glycylglycine. Pour les détails, nous renvoyons le lecteur à l'original. — *B.*, 1903, 36, 2982-2992 ; [7/8]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Jules Schmidlin, *Action du sodium sur le tétrachlorure de carbone et le benzène chloré : formation de triphénylméthane et d'hexaphényléthane*. Na agit lentement sur C^6H^5Cl et CCl^4 en sol. benzénique à la t. ordinaire. Au bout d'une journée, la réact. devient plus active. Le liquide brun formé, concentré et distillé, donne de 150 à 270° du diphényle pur et à 270° des liquides qui déposent des cristaux de triphénylméthane et d'hexaphényléthane que l'on sépare par ac. acét. L'action de Na s'arrête au chlorure de triphénylméthane et son action ultérieure se borne à souder les molécules identiques ; ceci explique qu'il ne se forme pas de tétraphénylméthane. — *C. r.*, 1903, 137, 59-60 ; [6/7*]. (*A. Granger.*)

James I. Norris et **W. C. Twieg**, *La condensation du tétrachlorure de carbone et du chlorobenzène au moyen de la réaction de* FRIEDEL *et* CRAFTS. Le produit de la réaction est une huile à point d'ébull. constant ; elle est décomposée en chauffant avec de l'alcool dilué et elle donne de la 4:4' - dichlorobenzophénone ; l'huile correspond à $(ClC^6H^4)^2C.Cl^2$. Après une étude approfondie, il ne se produit pas une seule dichlorobenzophénone, mais deux isomères, le dipara et probablement le 2:4' ; ces isomères ne peuvent pas être séparés ; on les transforme alors en cétones ; le dipara est légèrement sol. dans l'alcool froid et la ligroïne, tandis que l'ortho-para est rapid. sol. ; les aut. ont trouvé un corps qui serait probablement un troisième isomère, la 2:2'-dichlorobenzophénone. — *Am.*, 1903, 30, n° 5, 392-399 ; Novembre. (*E. Theulier.*)

Julius Stieglitz et **Richard B. Earle**, *La « transposition de* BECKMANN » (I). *La formation des acylalkylurées dans la reaction d'*HOFMANN. Par action de l'isocyanate de p-chlorophényle sur la benzochloramide, on obtient la benzoyl-p-chlorophénylurée symétrique. L'isocyanate de phényle avec la benzochloramide donne la benzoyl-p-chlorophénylurée. La benzamide est beaucoup moins active envers l'isocyanate de phényle que son chlorure. L'isocyanate de phényle et l'acétochloramide donnent l'acétylphénylurée symétrique, l'acétamide et l'isocyanate de phényle ne réagissent pas ; l'isocyanate de méthyle et l'acétochloramide donnent l'acétylméthylurée.

II. *Diacylchloramines*. Quand on décompose la benzoylphénylchloramine par la chaleur, on obtient un peu de chlorure de benzoyle suivant probablement la réaction ; $C^6H^5COAzClC.C^6H^5 \rightarrow C^6H^5COCl + C^6H^5CAz$. On pouvait penser que les diacylchloramines se décomposeraient plus rapid. de la même facon, et un acylimide résulterait ainsi. L'expérience montre qu'on obtient du benzonitrile, du chlore et le chlorure de benzoyle comme principal produit. Les diacylchlorimides s'hydrolysent facil. dans l'eau. Le dibenzoylchlorimide crist. en aig. blanches fondant à 86°. Les produits de décomposition par la chaleur sont le benzonitrile, l'ac. benzoïque et le benzamide. Le dibenzoylchlorimide n'a aucune tendance à subir une « transposition de BECKMANN ». — *Am.*, 1903, 30, n° 5 ; 412-421 ; Novembre. (*E. Theulier.*)

Henri Wuyts et **G. Cosyns**, *L'action du soufre sur les composés organomagnésiens*. En faisant agir 7gr. de S sur le mél., amené à réaction de 32gr. C^2H^5I, 4gr.,8 Mg et 32gr. éther anhydre, on provoque une vive ébull. S, se dissout ; il se produit un corps gris verdâtre et l'on perçoit l'odeur du mercaptan. La masse maintenue dans mél. réfrigérant est décomposée prudemment par H^2O, puis par H^2O et HCl ; il y a échauffement considérable et dég. de H^2S. On décante la sol. éthérée qui n'a pas réagi et on chauffe à 90° ; l'éther et le mercaptan distillent. Le résidu resté dans le ballon à 90° fractionné contient du disulfide d'éthyle et une huile non étudiée. En même temps que l'éthyliodure de Mg, on a examiné le phénylbromure. On fait réagir dans une atmosphère de H 60gr. de C^6H^5Br, 60gr. éther, 10gr. Mg. Après refroid. on ajoute encore 60gr. éther et peu à peu 12gr. S. On termine la réact., qui est violente au début, en chauffant quelques minutes à 60°. On décomp. comme précédemment. De la solut. éthérée on a retiré un peu de C^6H^5Br, de diphényle, du thiophénol, du diphénylsulfide et surtout du diphényldisulfide. En augmentant la quantité de S, il s'est formé en même temps que ces corps du polysulfide. L'action de S donnerait d'abord des mol. $R.S^x.MgX$, qui réagiraient avec les mol. non sulfurées pour donner R.S.Mg.X. L'action d'un at. de S sur le phénylbromure de Mg donne directement un rendement de 11 °/o en thiophénol ; en faisant suivre d'un traitement par un réducteur, le rendement s'élève à 66 °/o de la théorie.

Se et Te réagissent sur les composés organomagnésiens : les aut. s'en réservent l'étude. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 689-693 ; 5/7. Bruxelles, Lab. de Chimie générale de l'Université libre. (*A. Granger.*)

Taboury, *Action du soufre et du sélénium sur le bromure de phénylmagnésium et sur le bromure d'α-naphtylmagnésium.* On projette 16gr. S dans 1/2 mol. de bromure de phénylmagnésium en sol. éthérée et refroidie. Il se fait une réact. vive; on termine en chauffant pendant 30 min. On traite par H^2O acidulée par HCl. La sol. éthérée est entraînée par la vapeur d'eau; il passe de l'éther. puis une liq. incolore, Eb. 168-170° sous 750mm., le thiophénol C^6H^5SH. Dans le résidu non entraîné, on a reconnu le disulfure de phényle $(C^6H^5)^2S^2$. Avec le bromure d'α-naphtylmagnésium dans les mêmes conditions, mais en traitant la solut. éthérée par KOH au lieu de la vapeur d'eau, on a eu du thionaphtol $C^{10}H^7SH$ et du disulfure de naphtyle $(C^{10}H^7)^2S^2$. Avec Se on a trouvé des résultats analogues et reconnu les corps corresp. séléniés, sauf du séléno-naphtol que l'on n'a pu identifier absolument. L'aut. a cherché à préparer des éthers. Par l'action du chlorure de benzoyle, il a réussi à isoler les thiobenzoates de phényle et de naphtyle. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 761-765; 20/7. Poitiers, Lab. de chimie de l'Université. (*A. Granger.*)

A.-C. Green et **A.-C. Perkin**, *Acides polythiosulfoniques de p-diamines.* Ce travail a pour but de caractériser ces acides et plus particulièrement les di et tétrathiosulfoniques de p-phénylène-diamine. Le premier de ces deux acides avec l'ac. nitreux donne un bisdiazosulfite stable $C^6H^2\left(\left\langle\begin{matrix}Az^2\\ |\\ S\end{matrix}\right.\right)^2$ et avec les anhydrides organiques ou les aldéhydes des composés anhydres; la poudre de zinc le transforme en disulfhydrates $C^6H^2(AzH^2)^2(SH)^2$. Tous deux, mis à bouillir avec des acides aq., donnent naissance à des bases insol. dans l'eau et les autres solvants, mais sol. dans le sulfure de sodium; il y a de plus élimination d'ac. sulfureux et sulfurique; en présence de l'air, l'ac. sulfureux les retransforme en ac. polythiosulfoniques. — *Proc.*, 1903, 19, 206; 14/11 et *Soc.*, 1903, 83, 1201-1212; Novembre. Leeds, Yorkshire College, Clothworkers' Research Lab. (*Ed. Salles.*)

Francis-Daniel Wilson, *Etude comparative de l'acide orthosulfaminebenzoïque et de l'acide orthocarbamine-benzènesulfonique.* L'ac. orthosulfamine-benzoïque est obtenu en chauffant le sulfimide benzoïque avec NaOH; il crist. en aig. blanches opaques fondant à 152°. Le sel de sodium crist. en aig.; le sel de K est très sol. dans l'eau, insol. dans l'alcool méthylique; le sel de strontium crist. en aig. de même que le sel de zinc; le sel de magnésium en perdant son eau de crist. devient brun foncé; le sel monoargentique donne des aig. gris clair, sol. dans l'eau chaude; le sel diargentique crist. en feuillets noircissant à la lumière; le sel d'ammonium crist. en lames sans eau de crist. L'oxychlorure de phosphore avec cet ac. donne le sulfimide benzoïque. La diamide obtenue avec le sulfocyanate d'ammonium fond à 263°.

Le sel de K de l'ac. orthocarbaminebenzènesulfonique s'obtient facilement en traitant le sel ac. de K de l'ac. orthosulfobenzoïque par le sulfocyanate d'ammonium; l'ac. fond à 193-194°; les sels de cet ac. ne crist. pas aussi bien que ceux du précédent; la plupart contiennent de l'eau de crist.; le sel de K, traité par l'oxychlorure de phosphore, donne le chlorure d'acide fondant à 63° et l'ortho-cyanobenzènesulfonate de K. — *Am.*, 1903, 30, n° 5, 353-373; Novembre. (*E. Theulier.*)

Victor-John Chambers, *Investigation sur l'action des phénols et des alcools sur les chlorures de l'acide paranitroorthosulfobenzoïque.* Le paranitroorthosulfochlorure de benzoate de phényle est formé par l'action du phénol sur le chlorure non symétrique, et non pas sur le chlorure symétrique; l'orthocrésol et le paracrésol agissent de la même façon. Le paranitroorthosulfochlorure de benzoate d'éthyle est formé par l'action de l'alcool éthylique sur le chlorure non symétrique, mais on ne l'obtient pas avec le chlorure symétrique. Les alcools propylique et méthylique agissent de même. Par action plus avancée des alcools, les chlorures sont convertis en acides corresp.

Le paranitroorthosulfonamide de benzoate de phényle est formé par l'action du phénol et de l'ammoniaque sur le chlorure symétrique, mais on ne l'obtient pas avec le chlorure non symétrique. Les deux chlorures, quand on les traite avec du phénol en sol. alcaline, donnent les di-éthers sels comme produits finaux. En modifiant les conditions de l'expérience, on obtient des chlorures d'éther dans le cas du phénol et de l'orthocrésol. — *Am.*, 1903, 30, n° 5, 573-592; Novembre. (*E. Theulier.*)

Œchsner de Coninck, *Contribution à l'étude des quinones-dicétones.* L'aut., en examinant l'action de H^2SO^4 sur l'anthraquinone, l'alizarine, la purpurine, la phénanthrènequinone, l'α-naphtoquinone, pense que sous l'action puissante de H^2SO^4 la molécule de ces quinones-dicétones, quinones-phénols, se coupe entre les groupements CO et les groupements benzéniques. Ces derniers groupements se décomposent et agissent par leurs CH sur H^2SO^4 qui est réduit. Il y a dégagement de SO^2 et CO^2. — *C. r.*, 1903, 137, 263-264; [27/7*]. (*A. Granger.*)

P. Freundler, *Sur l'alcool benzène-ortho-benzylique et sur sa transformation en phénylindazol.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1903, 3, 374. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 742-747; 20/7. (*A. Granger.*)

Lerat, *Oxydation de la vanilline par le ferment oxydant des champignons.* Les sol. aq. de vanilline, traitées par le suc de *Russula delica*, fournissent un ppté blanc, qui n'est autre que la déhydrodivanilline. Ce corps a été identifié par formation de son éther diméthylique, qui est identique à l'éther diméthylique obtenu à partir de la déhydrodivanilline préparée par Tiemann dans l'action du perchlorure de fer sur la vanilline; à rapprocher de l'observation de M. Bougault relative à l'oxydation de la morphine qui, oxydée dans les mêmes conditions, donne de la déhydromorphine. — *C. r. Soc. Biol.*, 1903, 1325-27; [20/11*]. (*H. Leroux.*)

Paul Thibault, *Sur l'action de l'oxyde de bismuth hydraté sur les isomères de l'acide gallique et sa combinaison avec l'acide pyrogallocarbonique.* L'ac. bismuthopyrogallocarbonique

71

peut se préparer comme l'ac. bismuthogallique par pptation d'une sol. d'azotate de Bi dans ac. acét. dilué par une sol. conc. d'ac. pyrogallocarbonique ou par action directe de l'ac. sur l'oxyde gélatineux pur. En suivant ce dernier procédé, on doit éviter l'action de O de l'air et opérer en vase clos. On a $C^7H^5O^6Bi$ sous forme de poudre jaune d'or, crist., sol. dans les ac. forts et les alcalis caustiques, insol. dans ac. acét., les dissolvants neutres; $D^{18} = 3,51$. Sous l'action de la chaleur vers 195°, il y a décomposition. $FeCl^3$ versé sur ce composé donne une color. bleue, qui disparaît à mesure que le composé se dissout, en donnant une sol. limpide. Avec une sol. d'AzH^3, on a un sel $C^7H^5O^6BiAzH^3$. Si aux sol. aq. dans NaOH on ajoute de l'alcool, il se ppte un sel disodique $C^7H^3O^6BiNa^2$. En opérant la réact. au b.-m., il se dégage CO^2; en continuant à chauffer jusqu'à cessation de dégagement, puis lavant à H^2O bouillante, il reste une poudre brune $C^6H^3O^6Bi^3 + 2H^2O$. Ce produit n'est pas complètement sol. dans NaOH; il laisse un résidu et ce qui se dissout c'est $C^6H^5O^4Bi$. On n'a pu préparer l'anilide de l'ac. bismuth-pyrogallocarbonique. L'ac. phloroglucine carbonique ne donne pas de composé avec Bi. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 680-682; 5/7. (*A. Granger.*)

Paul Thibault, *Sur les combinaisons du bismuth avec le tanin.* En laissant $Bi^2O^3.H^2O$ au contact d'une solut. de tanin pendant 3 mois, en renouvelant le tanin jusqu'à ce qu'il en reste un excès, on obtient un bismuthotanin $C^{14}H^9O^{10}Bi + 1/2(C^{14}H^{10}O^9) + 4H^2O$ ou $(C^{14}H^9O^9)^3Bi^2 + 6H^2O$, sol. dans les alcalis et qui donne avec NaOH un composé sodique $(C^{14}H^9O^9)^3Bi^2Na^{12} + 4H^2O$. Si l'on diminue la durée du contact avec le tanin, en opérant au b.-m. et lavant avec H^2O bouillante dès qu'une prise d'essai est sol. dans NaOH sans résidu, on a $C^{14}H^9O^{10}Bi + 1/4(C^{14}H^9O^{10}) + 3/2H^2O$. En opérant de même à froid, on arrive au même résultat. Quand on met en présence les quantités théoriques de tanin et de $Bi^2O^3.H^2O$ dans H^2O à la t. ambiante, on a eu une combinaison complète au bout de 24 h. Il s'est formé $C^{14}H^9O^{10}Bi + 9H^2O$. Bi se substitue aux H phénoliques en laissant la fonction ac. libre. L'aut. propose les deux formules:

$C^6H^2(OH)^3$–CO–O–C^6H^2<(O,O)>Bi.OH, –CO.OH

$C^6H^2(OH)^3$–CO–O–C^6H^2(OH)(O.BiO)–CO.OH

— *Bl.*, 1903, [3], 29, 747-752; 20/7. Paris, Lab. pharm. chim. de l'Ecole de pharmacie. (*A. Granger.*)

A. Piutti et **G. Abati**, *Sur quelques dérivés amidés des acides phtaliques. A. Acides.* Par l'action de l'anhydride phtalique sur l'aniline en sol. dans l'acétone, il se forme l'*acide phénylphtalamique*, $C^{14}H^{11}O^3Az$, déjà obtenu par LAURENT et GERHARDT; F. 158-159°, peu sol. dans l'eau, sol. dans l'alcool, l'éther et le carbonate de sodium. Par l'action de l'anhydride phtalique sur le p-aminophénol en sol. dans l'acétone, on obtient l'*ac. p-oxyphénylphtalamique*, $C^{14}H^{11}O^4Az$; F. 220-225°, sol. dans l'alcool et dans le carbonate de sodium. De même, on obtient avec l'anisidine l'*ac. p-méthoxyphénylphtalamique*, $C^{15}H^{13}O^4Az$, qui forme des cristaux blancs; F. 180-185°: sol. dans l'alcool, qui le transforme lentement dans l'imide corresp. Enfin avec la phénétidine il se forme l'*ac. p-éthoxyphénylphtalamique* $C^{16}H^{15}O^4Az$, qui crist. en aig. blanches, F. 160-165°.

En employant l'anhydride Δ^1-hydrophtalique, on obtient une série analogue de dérivés. L'*ac. phényl-Δ^1-hydrophtalamique*, $C^{14}H^{15}O^3Az$, forme des cristaux blancs qui fondent à 155°; sol. dans l'alcool, l'acétone, le carbonate de sodium. L'*ac. p-oxyphényl-Δ^1-hydrophtalamique* $C^{14}H^{15}O^4Az$, forme des cristaux blancs rougeâtres, F. 170-175°. L'*ac. p-méthoxyphényl-Δ^1-hydrophtalamique*. $C^{15}H^{17}O^4Az$, fond à 150-155°, et l'*ac. p-éthoxyphényl-Δ^1-hydrophtalamique*, $C^{16}H^{19}O^4Az$, fond à 145°. Tous ces acides perdent très facil. une mol. d'eau pour se transformer dans les imides; par conséquent, on ne peut pas déterminer leur point de fusion en les chauffant lentement; il faut les porter dans un bain déjà chauffé à une t. voisine de celle que l'on veut essayer.

B. Imides. Les ac. phtalamiques perdent facil. de l'eau en donnant les imides corresp. La *phénylphtalimide*, déjà connue sous deux formes, *symétrique* et *asymétrique*, se sépare dans la première forme, F. 203°, des sol. hydroalcooliques de l'ac. phénylphtalamique. De même, les sol. de l'ac. p-oxyphénylphtalamique laissent séparer la *p-oxyphényl-phtalimide*, F. 285-286°. La *p-methoxyphényl-phtalimide*, $C^{15}H^{11}O^3Az$, déjà obtenue par CASTELLANETA sous deux formes, blanche et jaune, a été préparée de nouveau par déshydratation spontanée de l'ac. corresp., et directement par l'action à chaud de l'anhydride phtalique sur la p-anisidine. L'imide *blanche* crist. en formes rhombiques; F. 162°; avec les dissolvants, elle se transforme facil. dans l'imide *jaune*, qui fond à la même t., et qui, traitée par le benzène, se transforme de nouveau dans la forme blanche.

La *p-éthoxyphényl-phtalimide*, obtenue par CASTELLANETA dans une seule forme, a été maintenant obtenue aussi sous deux formes: elle crist. en aig. blanches de l'alcool, en aig. jaunes de l'ac. acétique et de l'éther acétique. Elle fond à 206°,5.

Les imides hydrophtaliques ont été préparées pour la première fois par les aut., en chauffant à l'éb. des sol. alcooliques d'anhydride Δ^1-hydrophtalique et des bases corresp. La *phényl-Δ^1-hydrophtalimide*, $C^{14}H^{13}O^2Az$, est blanche et fond à 137°; sol. dans l'alcool, l'ac acétique et l'acétone. La *p-oxyphényl-Δ^1-hydrophtalimide*. $C^{14}H^{13}O^3Az$, forme des prismes jaunes, F. 178°, très sol. dans l'acétone, dans l'alcool et l'ac. acétique, peu sol. dans l'éther et le benzène. La *p-méthoxyphényl-Δ^1-hydrophtalimide*, $C^{15}H^{15}O^3Az$, crist de l'alcool, de l'ac. acétique et du bzn., en aig. blanches au-dessous de 70°, en prismes jaunes au-dessus de cette t. Elle fond à 108°; mais lorsqu'on chauffe rapid. l'imide blanche, elle fond d'abord à 95°. *La p-éthoxyphényl-Δ^1-hydrophtalimide*, $C^{16}H^{17}O^3Az$, a été obtenue en aig. blanches, F. 137°, sol. dans l'alcool, l'éther, le bzn., très sol. dans l'acétone.

Conclusions. Les ac. phtalamiques obtenus par les aut. ont probablement la constitution (I),

(I) $R<^{CO.AzH.C^6H^4R'}_{COOH}$ (II) $R<^{C(OH):Az.C^6H^4R'}_{COOH}$

mais on ne peut pas exclure la formation simultanée des isomères (II), parce qu'ils donnent avec le chlorure ferrique des colorations rougeâtres.

Pour les imides, on peut admettre les constitutions (III) et (IV). Dans les cas où les aut. ont

R<(CO)(CO)>Az.C^6H^4R' (III) R<(C=Az.C^6H^4R')(CO)>O (IV)

obtenu deux formes, l'une blanche et l'autre jaune, celles-ci fondent à la même t. et se transforment facil. l'une dans l'autre; on ne peut donc penser à une isomérie, mais il s'agit probablement d'un cas de dimorphisme. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 1-35; 14/9; [5/2]. Naples, Inst. de chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

Ern. Charon et **Edg. Dugoujon**, *Sur le chlorure de phénylpropargylidène.* L'aldéhyde phénylpropargylique a été préparé en suivant la méthode de Moureu et Delange. On laisse tomber l'aldéhyde goutte à goutte sur PCl^5 contenu dans un ballon bien sec (il est de toute nécessité d'éviter, tant dans la préparation de l'aldéhyde que dans celle du dérivé, toute trace de H^2O) à la t. ordinaire, puis on termine au b.-m. On détruit $POCl^3$ par l'eau glacée et l'on reprend le chlorure organique par l'éther. On sèche sur $CaCl^2$ et distille le dissolvant dans le vide, ce qui donne le composé cherché; on peut aussi distiller dans le vide sans traiter par H^2O; $POCl^3$ passe d'abord, puis un liq. très réfringent, Eb. 131-132° sous 22mm.. Ce composé a une odeur agréable; il crist. à — 14°. Chauffé à l'air libre, il se détruit partiellement; $D_0 = 1,2435$. Il est plus stable que le chlorure de cinnamylidène. Par H^2O la déc. est lente; en chauffant elle s'accélère. Avec Cl il se forme un liq. incolore, Eb. 165-167° sous 28mm., C^6H^5.CHCl : CHCl.$CHCl^2$. En solut. acét. ou dans chlf. Br donne C^6H^5.CHBr : CHBr.$CHCl^2$. — *C. r.*, **1903**, **137**, 125-128; [13/7*]. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu, *Sur la condensation des éthers acétyléniques avec les alcools.* Le phénylpropiolate de méthyle peut fixer sous l'action du méthylate de Na 2mol. ou 1mol. d'alcool méthylique. On ajoute à 4gr. de Na dans 92gr. de CH^3.OH absolu 27gr.,7 d'éther acétylénique et on chauffe au reflux pendant 15h.. Après cela, on introduit dans des tubes scellés que l'on maintient vers 125° pendant 4h.. La liqueur est versée dans l'eau glacée et extraite à l'éther. Par évaporation de la sol. éthérée, préalablement lavée et séchée sur Na^2SO^4, on obtient un résidu qui, distillé dans le vide, donne sous 16mm. à 146-147° une huile incolore, l'acétal diméthylique du benzoylacétate de méthyle C^6H^5.$C(OCH^3)$.CH^2.CO^2CH^3. Toutes les propriétés chimiques satisfont à cette composition; $D^{21}_0 = 1,112$; $N_D = 1,5004$. Saponifié par NaOH à 12 %, il donne un sel de Na qui, décomposé par H^2SO^4 dilué, fournit l'ac. C^6H^5.$C(OCH^3)^2$.CH^2.CO^2H; c'est un corps qui s'altère même à la t. ordinaire en donnant : l'acétal diméthylique et l'α-méthoxystyrolène C^6H^5.$C(OCH^3)$: CH^2. Quand on opère à la t. d'ébullition du mélange réagissant, on obtient, quelles que soient les proportions relatives du mél. réagissant, à côté d'un grand excès de l'éther diméthoxylé précédent, un peu d'éther monométhoxylé : C^6H^5.$C(OCH^3)^2$: CH.CO^2CH^3. On peut attester la présence de ce dérivé en examinant les produits de saponification. A côté de l'ac. diméthoxylé, on rencontre un ac. monométhoxylé, facile à séparer grâce à sa faible solubilité dans l'éther et dans CH^3.OH. Cet ac. est l'ac. α-méthoxy-cinnamique C^6H^5.$C(OCH^3)$: CH.CO^2H, décomposable aisément par la chaleur vers 190° en CO^2 et méthoxystyrolène. — *C. r.*, **1903**, **137**, 260-261; [27/7*]. (*A. Granger.*)

Léon Brunel, *Oxyde d'éthylène du β-cyclohexanediol-1 : 2 et dérivés.* On dissout dans 300cc. d'éther sec 100gr. d'iodhydrine OH.$C^6H^{10}I$ et on ajoute au liquide refroidi deux fois la quantité théorique de KOH récemment fondue. On isole la liqueur éthérée au bout de 48h. et on épuise le résidu à l'éther; ces solut. éthérées sont réunies et distillées. Il passe à 83-85° du cyclohexène, entre 125 et 140° un liquide que l'on fractionne; la portion bouillant à 131-132° est l'oxyde d'éthylène hydroaromatique pur. C'est un liquide incolore, $D^{15} = 0,975$, Eb. 131°,5, qui ne crist. pas à — 10°. Insol. dans H^2O, sol. dans l'éther, l'alcool, l'acétone, l'ac. acét. Sa formule est C^6H^{10} : O. La méthode d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens par Ni réduit en présence de H donne le cyclohexanol. Avec H^2O on a le β-orthocyclohexanediol déjà décrit par l'aut.; Na^2SO^3 forme un orthocyclohexanolsulfonate de Na. — *C. r.*, **1903**, **137**, 62-64; [6/7*]. (*A. Granger.*)

Léon Brunel, *Action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène du β-o-cyclohexanediol.* En chauffant en vase clos l'oxyde d'éthylène C^6H^{10}:O avec un excès de AzH^3 dissous dans H^2O ou l'alcool, il y a production d'orthoaminocyclohexanol OH.C^6H^{10}.AzH^2. En réduisant la quantité d'AzH^3, on a deux di-oxycyclohexylamines isomères. En poursuivant la réact., on n'a pas d'amines tertiaires par combinaison des amines secondaires précédentes à l'oxyde hydroaromatique. L'orthoaminocyclohexanol est blanc, sol. dans H^2O et la plupart des solvants organiques, F. 66°; Eb. 219°; il absorbe CO^2. Les dioxycyclohexylamines se forment quand on chauffe en tube scellé 1vol. d'oxyde d'éthylène et 2vol. de sol. alcoolique de AzH^3. Après refroid., on trouve une abondante cristall. de $β_1$-di-oxycyclohexylamine, F. 153°, peu sol. dans H^2O et alcool. De l'eau-mère on retire par évaporation la $β_2$, F. 114°. — *C. r.*, **1903**, **137**, 198-199; [20/7*]. (*A. Granger.*)

P. Sabatier et **Alph. Mailhe**, *Sur le cyclohexane et ses dérivés.* C^6H^6 se transforme aisément en cyclohexane en employant la méthode générale d'hydrogénation de Sabatier et Senderens. C'est un corps d'odeur agréable, F. 6°,5; Eb. sous 755mm. 81°. Cl à 0° donne des dérivés chlorés que l'on sépare par fractionnement, après agitation avec KOH diluée. On a aisément le monochlorocyclohexane; liq. incol., Eb. 141°,6-142°,6 sous 749mm.; D_0^0 1,061. Par KOH alcoolique, il régénère du cyclohexène C^6H^{10}; Eb. 83-84°. En fractionnant sous 50mm., on sépare ensuite deux dichlorocyclohexanes. Le premier a pour constantes : D = 1,2056; Eb. 189° sous 761mm.; KOH alcool. le transforme en chlorure de naphtylène quand on le chauffe au réfrigérant ascendant. Avec ce chlorure, il se pro-

duit aussi un peu d'hexaterpène C^6H^8. Le second dérivé dichloré est liq. comme le premier; $D_0 = 1,2222$; Eb. 197°. La comparaison des densités et points d'ébull. avec les dérivés similaires du bzn. conduit. à penser que c'est le dérivé 1:2. En continuant le fractionnement sous 50mm., on a isolé trois trichlorocyclohexanes : deux liquides, Eb. 221 et 226° sous 745mm. avec déc. partielle, un solide F. 66°. En continuant l'action de Cl au soleil, la chloruration va plus loin ; il se dépose du tétrachlorocyclohexane, F. 173°. Ce dérivé tétrachloré se transforme en monochlorobenzène quand on le chauffe en tube scellé avec KOH alcoolique. Du liquide où s'est déposé le corps solide on a séparé un dérivé tétrachloré liquide, Eb. 170°,5-172°,5 sous 50mm.. — *C. r.*, **1903**, **137**, 240-242; [27/7*]. Toulouse Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

P. Genvresse et **P. Faivre**, *Action du brome sur le pinène en présence de l'eau.* L'huile obtenue dans cette réaction a été entraînée par la vapeur d'eau. Il passe d'abord un liquide incolore, formé surtout de pinène inaltéré, ensuite du cymène et enfin un liquide qui cristallise, le dibromure de pinène. Ce corps, recristallisé dans l'éther, a pour formule $C^{10}H^{16}Br^2$, F. 167°-168°; le pinène est donc divalent. — *C. r.*, **1903**, **137**, 130-131; [13/7*]. (*A. Granger.*)

P. Bertolo, *Action de l'acide chlorhydrique sur l'artémisine.* L'artémisine réagit avec HCl conc., lentement à froid, rapid. à chaud, en perdant une mol. d'eau et donnant un composé $C^{15}H^{16}O^3$. C'est un ac. monobasique, que l'aut. appelle *ac. artémisique;* il crist. de l'ac. acétique dilué en aig. brillantes, F. 135-136°, très sol. dans l'alcool, l'éther et l'éther de pétrole ; $[\alpha]_D = + 70°,4$. Son *sel de baryum*, $Ba(C^{15}H^{15}O^3)^2$, est sol. dans l'eau, et donne avec le nitrate d'argent un ppté blanc qui se décompose facil. En faisant passer HCl gazeux dans la sol. de l'acide dans l'alcool méthylique, il se forme l'*éther méthylique*, $C^{15}H^{15}O^3.CH^3$. Par une réaction analogue on obtient l'*éther éthylique*, $C^{15}H^{15}O^3.C^2H^5$, qui crist. en prismes incolores, F. 97-98°. L'ac. artémisique ne réagit pas avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine ; il forme un *dér. benzoylé*, et donne avec KOH fondue le même p-diméthylnaphtol qui se forme des dérivés de la santonine. — *Rendiconti R. Accad. dei Leincei*, **1903**, [5], **12**, [11], 273-278; 4/10. Catane, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

A. Haller et **F. March**, *Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen de molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. Action de l'épichlorhydrine sur les éthers acétonedicarboniques sodés* (*III*). La cétolactone éthylique saturée en solut. alcoolique par HCl, est abandonnée au repos pendant 48h.: on réduit sous la cloche à vide, on traite le résidu par H^2O, puis éth. La solut. éthérée, lavée avec Na^2CO^3, séchée sur Na^2SO^4 et distillée, donne par fractionnement sous 17mm. une huile bouillant à 198-199°, $C^{11}H^{17}O^5Cl$, dans laquelle le complexe — CO. $CH^2.CO^2R$ a été modifié. Cet éther, traité par H^2O et K^2CO^3, donne une masse, crist. par refroid., de $C^9H^{13}O^3Cl$, F. 57-58°, Eb. sous 17mm. 141-143°, qui a l'odeur des dérivés furfuraniques. L'éthérification de cette lactone donne un éther $CH^2(CO.C^2H^5).CO.CH(CH^2.CHOH.CH^2Cl).CO^2C^2H^5$, qui se déshydrate et donne naissance à un dérivé hydrofurfuranique chloré $C^{11}H^{17}O^5Cl$. Pour déterminer si $C^9H^{13}O^3Cl$ répond à

```
C2H5CO2.CH2.C —— O                          CH3.C——O
            ||       \          ou              ||     \
            CH.CH2.CH.CH2Cl            C2H5CO2.C.CH2.CH.CH2Cl
```

on a éthérifié l'acétyl-chloro-γ-valérolactone obtenue par Traube et Lehmann dans l'action de l'épichlorhydrine sur l'acétylacétate d'éthyle sodé. On a obtenu le même produit F. 57-58°; sa constitution répond donc à la seconde formule, c'est-à-dire à l'éther de l'ac. α-chlorométhyl-α'-méthyl-αβ-dihydrofurfurane-β'-carbonique, dont l'ac. s'obtient par saponif. par KOH alcoolique, F. 108-109°. La cétolactone chlorée, chauffée avec une sol. aq. étendue équimoléc. de K^2CO^3, donne un dégag. de CO^2. On épuise, après disparition de l'huile, par l'éther. La sol. éthérée, évaporée, puis traitée par l'alcool absolu, donne, après élimination de l'alcool et fractionnement, un produit Eb. 170-175° sous 13mm.. Ce produit est identique à $CH^3.CO.CH^2.CH^2$ $CHOH.CH^2OH$ décrit par Traube et Lehmann et obtenu par l'action de H^2O sur l'acétyl-γ-valérolactone. Si l'on fait agir sur la solut. alcoolique du dérivé sodé de la cétolactone éthylique une solut. de chlorure de diazobenzène à 0°, on obtient $C^{11}H^{11}O^2Az^2Cl$, F. 183-184°. En remplaçant le chlorure de diazobenzène par le chlorure de p-diazotoluène, on a une tolylhydrazone, F. 210°. — *C. r.*, **1903**, **137**, 11-15; [6/7*]. Paris, Lab. chim. org., Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

L. Maillard, *Sur la constitution des matières colorantes de l'indigo.* Pour expliquer les faits connus actuellement, il suffit d'admettre un seul corps en C^{16}, l'hémiindigotine, dont le doublement ne peut donner que deux isomères en C^{32} correspondant à l'indigotine et à l'indirubine, en réservant à l'indigotine, dont la couleur est la même que celle de l'hémiindigotine, la formule où les deux molécules C^{16} sont disposées parallèlement. Les formules de l'hémiindigotine, de l'indigotine et de l'indirubine seraient :

```
                    CO          CO
             C6H4<      >C = C<      >C6H4
                    AzH         AzH

      CO            CO                         AzH           AzH
C6H4<      >C  —  C<      >C6H4       C6H4<       >C  —  C<       >C6H4
      AzH   |      |  AzH                    CO    |      |   CO
      CO    |      |  CO                     CO    |      |   CO
C6H4<      >C  —  C<      >C6H4       C6H4<       >C  —  C<       >C6H4
      AzH           AzH                      AzH           AzH
```

— *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 756-761; 20/7. (*A. Granger.*)

Bouchetal de la Roche, *Sur les uréthanes phénoliques de la pipéridine.* On obtient en faisant agir la pipéridine sur les carbonates les uréthanes trichlorophénylique, o-bromophénylique,

parabromophénylique, o-nitrophénylique, p-nitrophénylique, 3-bromo-1 : 4-crésylique de la pipéridine. Br transforme ces uréthanes en uréthanes bromés; à chaud les bases les saponifient, H^2SO^4 les dissout sans les sulfoner, $HAzO^3 (D = 1,40)$ les oxyde. Les réducteurs, Sn et HCl ou Fe et ac. acét., n'ont d'action que si le résidu phénolique est nitré. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 752-756; 20/7. (*A. Granger.*)

G. Meillère, *Sur deux réactions colorées de l'yohimbine.* 1° Un petit cristal de l'alcaloïde, dissous dans quelques gouttes d'ac. sulfurique étendu d'un vol. égal d'eau, et le mélange additionné d'une trace de saccharose, de glucose, ou de furfurol, donne, en chauffant légèrement, une coloration rose vineux; le liquide refroidi, examiné au spectroscope, présente une large bande d'absorption dans la partie bleue du spectre. 2° L'yohimbine, traitée par un excès d'ac. nitrique au b.-m., donne après évapor. un résidu jaune picrique, réaction commune avec d'autres alcaloïdes. — *J. Pharm. Chim.*, 1903, 385, [1/11]. (*H. Leroux.*)

Ch. Moureu et **A. Valeur**, *Sur la spartéine: caractères généraux ; action de quelques réducteurs.* Les aut. ont précisé les constantes physiques de la spartéine (Eb., D., pouvoir rot., solubilité). L'analyse et les déterminations cryoscopiques ont confirmé la formule attribuée par STENHOUSE à ce corps : $C^{15}H^{26}Az^2$. Etudiant sa nature chimique, les aut. mettent en évidence ses deux fonctions basiques par titrage acidimétrique; une seule des deux fonctions est révélée par le tournesol et la phtaléine du phénol ; les deux apparaissent nettement à l'hélianthine. La spartéine est une diamine bitertiaire; en effet, contrairement à l'opinion de AHRENS, l'un des deux azotes n'est pas méthylé ; la méthode générale de déméthylation par l'acide iodhydrique ayant été appliquée a fourni un résultat négatif. Cet alcaloïde est très stable à l'égard des agents réducteurs, ce qui permet d'affirmer presque à coup sûr qu'il constitue une base saturée. — *J. Pharm. Chim.*, 1903, 502-08; [15/11], et *C. r.*, 1903, 137, 194-196; [20/7*]. (*H. Leroux.*)

Donard et **Labbé**, *Les matières albuminoïdes du grain de maïs.* Les aut. ont signalé précédemment la *maïsine*, extraite du maïs par l'alcool amylique bouillant. En soumettant à l'action de l'alcool potassé du maïs blanc, préalablement déshuilé et desséché, on obtient 9,84 °/₀ de mat. albuminoïdes. La maïsine de ce mél. est exclusivement sol. dans l'alcool amylique chaud; la masse totale donne 5,27 °/₀ de maïsine. L'alcool éthylique, bon dissolvant de la maïsine, dissout aussi d'autres albumines, mais non pas la totalité de celles du maïs; il permet d'obtenir 6,90 °/₀ d'albumine solubilisée. Il y a dans l'albumine des grains de maïs : 1° une maïsine α sol. dans l'alcool amylique; 2° une maïsine β insol. dans l'alcool amylique et sol. dans l'alcool éthylique à 90°; 3° une maïsine γ insol. dans ces deux alcools. Le dosage d'Az donne 14,62 de matières azotées totales. En ramenant au maïs on aurait : maïsine α 4,82 °/₀; maïsine β 1,32; maïsine γ 1,33; matières azotées non extractibles 4,90. — *C. r.*, 1903, 137, 264-266; [27/7*]. Paris, Lab. de recherches chimiques. Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

Victor Henri, et **A. Mayer**, *Action des radiations du radium sur l'hémoglobine. Transformation en méthémoglobine.* Une sol. d'hémoglobine, soumise à l'action du radium, est graduellement transformée en un mélange complexe d'hémoglobine et de méthémoglobine. A l'examen spectroscopique, l'intensité des bandes de l'oxyhémoglobine va en diminuant en même temps qu'apparaît la bande d'absorption de la méthémoglobine. — *C. r. Soc. Biol.*, 1903, 1412-14; [27/11*]. (*H. Leroux.*)

Amand Valeur, *Sur le tétraphénylbutane diol et ses produits de déshydratation.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.* 1903. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 683-689; 5/7. (*A. Granger.*)

K. Kloss, *Action de l'eau sur le bromure de méthylène.* D'aprés une indication d'ELTEKOW qui a passé dans la plupart des traités de chimie, le bromure de méthylène, chauffé avec de l'eau et de l'oxyde de Pb, est transformé en glycol éthylénique. Or, l'aut. n'a pu reproduire cette réaction. Chauffé avec de l'eau seule, ou avec H^2O et PbO, le bromure de méthylène lui a toujours donné de l'ald. formique, comme on pouvait, d'ailleurs, le prévoir théoriquement. — *M.*, 1903, 24, n° 9, 783-89; Novembre. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

L. Bouveault et **G. Blanc**, *Réduction des éthers-sels des acides à fonction complexe.* En réduisant, par Na et alcool absolu des éthers-sels d'ac. non sat., tels que l'oléate d'éthyle ou le β-hexylcroconate d'éthyle $C^6H^{13}(CH^3)C : CH.CO^2.C^2H^5$ (produit de déshydratation du $\beta\beta$-hexylméthyl-β-oxypropionate d'éthyle, obtenu en condensant la méthylhexylcétone avec l'iodacétate d'éthyle en présence de Zn), on a obtenu : d'une part, de l'alcool oléique $C^{18}H^{36}O$, Eb. 207° sous 13^{mm}; d'autre part, le 3-méthylnonanol $C^6H^{13}(CH^3)CH.CH^2.CH^2OH$, Eb. 114-116° sous 14^{mm}. Avec le cinnamate d'éthyle, la double liaison est également réduite et l'on a de l'alcool phénylpropylique. Les éthers des ac. alcools ne se réduisent pas d'une manière régulière. Le phénylglycolate d'éthyle ne fournit qu'une trace de phénylglycol. Les β-oxy-$\beta\beta$-hexylméthylpropionate et hydroxygéraniate d'éthyle, provenant de la condensation de la méthylhexylcétone et méthylhepténone avec l'iodacétate de Zn, subissent la déc. inverse; ils donnent les produits d'hydrogénation (alcool secondaire et pinacone) des acétones génératrices. Parmi les éthers des ac. β-cétoniques, on a choisi pour l'expérience des éthers acétylacétiques mono et disubstitués. Le phénomène d'hydrogénation est accompagné du dédoublement de la mol. par fixation d'une mol. d'alcool. La réact. est nette pour les éthers disubstitués ; elle se fait moins bien avec les mêmes corps monosubstitués. Deux alcools déjà connus ont été produits ; les alcools isobutyléthylique et méthylpropyléthylique. En réduisant les éthers d'ac. bibasique, on obtient en principe les glycols biprimaires corresp. ; mais la réact. est laborieuse, par suite de la solubilité dans H^2O et de l'insolubilité dans l'éther des glycols obtenus ; il est très

difficile de les séparer de NaOH et des sels. De plus, la réduction des éthers bibasiques capables de se condenser sous l'action de Na et de l'éthylate de Na se fait mal, par suite de la formation d'un dérivé sodé. On a pu isoler néanmoins le 2-diméthylbutanediol-1 : 7, Eb. 123° sous 10mm., en partant de l'αα-diméthylsuccinate d'éthyle; le 2-diméthylpentanediol-1 : 5, Eb. 134° sous 10mm., avec l'αα-diméthylglutarate d'éthyle; l'hexanediol-1 : 6, Eb. 35° sous 12mm., avec l'adipate d'éthyle; le 3-méthyl hexanediol-1 : 6, Eb. 155° sous 12mm., avec le β-méthyladipate d'éthyle. L'hydrogénation des éthers méthyliques des ac. subérique et sébacique se fait plus facilement; avec l'octanediol-1 : 8, Eb. 172° sous 20mm. et le décanediol-1 : 10, Eb. 179° sous 11mm. — *C. r.*, 1903, 137, 328-329; [3/8*]. Paris, Lab. chim. org. de la Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

H. Duval, *Sur les éthers nitriques des acides alcools.* En même temps que du nitrate d'ac. glycolique, il se forme du nitrate de l'ac. acétoxyacétique : $CH^2O.AzO^2.COOCH^2.CO^2H$. On l'extrait de l'huile d'où s'est déposé du nitrate d'ac. glycolique par traitement à la benzoligroïne à 10 °/₀. Le nitrate d'ac. malique se prépare comme l'ac. nitroglycolique en dissolvant 20gr. d'ac. malique dans 20gr. $HAzO^3$(D = 1,45) et ajoutant 20gr. H^2SO^4. On verse sur la glace et extrait avec 200cc. d'éther. On purifie en dissolvant dans aussi peu que possible d'un mél. de 20 °/₀ d'éther et 80 °/₀ de bzn. anhydre. Après refroid. on essore et fait crist. dans très peu d'eau. Aiguilles blanches, F. 115° avec décomp., sol. dans H^2O, alcool, éther, ac. acét., insol. dans bzn. et ét. pétr. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 678-680; 5/7, et *C. r.*, 1903, 137, 571-73; [12/10*]. (*A. Granger.*)

B. Flurscheim, *Sur l'éther β-diéthylaminopropionique.* A 4 mol. de diéthylamine dans bzn. bouillant on ajoute peu à peu 1 mol. d'éther β-iodopropionique et on obt. par distill. dans le vide l'éther β-diéthylaminopropionique, Eb. 192° sous 753mm., 83-84° sous 12mm.. Sapon. par HCl dil. et PbO, il fournit l'ac. β-diéthylaminopropionique, F. 70-71°, très hygroscopique, sol. dans l'eau et l'alcool. Traité par Na dans divers solvants, l'éther β-diéthylaminopropionique paraît donner lieu : 1° à une condensation avec formation d'éthylate de Na; 2° à une séparation de diméthylamine sodée, qui est décomp. par l'eau avec form. de diméthylamine. — *J. pr.*, 1903, [2], 68, n° 8, 345-56; 8/10. Strassburg, Univ. Lab. (*L.*)

F. Konovalof, *Action des acides sur l'éther.* L'aut. a mesuré la tension de vapeur de mélanges d'éther (oxyde d'éthyle) et de divers acides (ac. butyrique, isobutyrique, monochloracétique, dichloracétique et trichloracétique). Pour les deux premiers, s'il n'y a pas excès d'acide, on trouve la tension théor.; dans le cas contraire, la tension est un peu plus faible. Les sol. des autres acides présentent des abaissements de tension plus considérables et croissant dans l'ordre suivant : ac. monochloracétique, dichloracétique, trichloracétique. La sol. du dernier et de l'éther en quant. équimoléc. n'a presque plus l'odeur d'éther; la tension est très faible et l'éther ne s'enflamme pas; la sol. dans un excès d'ac. dichloracétique possède les mêmes propriétés. Ces sol. versées dans l'eau tombent au fond; ce n'est que lentement et dans un excès d'eau qu'elles se dissolvent et que l'odeur et l'inflammabilité de l'éther réapparaissent. Il y a donc combinaison de l'acide et de l'éther, et cette combinaison, qui toutefois n'est jamais totale même avec l'ac. trichloracétique en quant. équimoléc., est d'autant plus marquée que l'acide est plus énergique; le dég. de chaleur est très sensible avec les acides forts. — Ж., 1903, 35, 426. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

P. Carré, *Action de l'acide phosphoreux sur la mannite. Remarque sur le mannide.* L'ac. phosphoreux est éthérifié très rap. par la mannite; 2 mol. d'ac. réagissent sur 1 mol. d'alcool pour donner $P^2(OH)^4O^2(CH^2)^2(CHOH)^4$. Le mieux est d'opérer dans le vide, 18mm. à 125-130°, en chauffant pendant 1h.. En prolongeant la chauffe, le phénomène change et l'on a un mél. de l'éther ci-dessus et d'un éther phosphoreux du mannide, renfermant 1 mol. d'acide pour 1 mol. d'alcool, $P.(OH)^2O.C^6H^9O^3$. L'aut. critique la formule proposé par M. Fauconnier et propose d'admettre, d'après la marche de l'éthérification du mannide avec l'ac. phosphoreux, que le mannide conserve deux fonctions alcools secondaires. — *C. r.*, 1903, 137, 517-520; [5/10*]. (*A. Granger.*)

Alexandre Ginzberg, *Sur les déterminations de la constitution des amines et autres dérivés de l'ammoniaque, au moyen des permanganates.* Il n'existait pas jusqu'ici de méthode capable de donner des renseignements rapides et précis sur la structure de la chaîne carbonée reliée à un Az; il faut précisément attribuer cette lacune à la grande capacité de réaction de Az et ses changements de valeur. Les méth. d'oxydat. conduisent rarement à un résultat utile et le procédé au persulfate, proposé par Bamberger (*B.*, 36, 710) peut amener souvent à des conclusions fausses. — L'aut. a étudié l'act. de MnO^4K sur une série de dérivés (amine, diamine, hydrazine, comb. diazoaminées, etc.) et a constaté qu'il n'y a que la *pyridine*, la *tribenzylamine*, le *glycocolle*, l'*azoxybenzène* et l'*ammoniaque* qui ne décolorent pas la solut. oxydante instantanément ou au bout de 2 à 10 minutes. La stabilité de la benzidine, de l'hydrazobzn. et de l'azobzn. n'existe que par l'insolubilité des comp. dans H^2O, car ces corps provoquent aussi une décolorat. immédiate lorsqu'on opère en sol. dans l'éth. acétique. Cela montre que MnO^4K ne peut servir, dans les conditions ordin., à déceler les liaisons éthyléniques dans une amine, mais il n'en est plus ainsi lorsqu'on a soin de fixer d'abord l'Az sur le reste non oxydable. On arrive très bien à ce résultat au moyen du *sulfochlorure de benzène*, qui comme on sait, entre facilem. en réact. avec les amines primaires et secondaires.

Les *benzosulfonamides* des séries aliphatique, aromatique ou hydrocyclique que l'on obtient de cette façon, ne réduisent pas MnO^4K tant que leur moléc. ne contient pas de liaison éthylénique. L'aut. décrit un grand nombre de composés qu'il a examinés. Les sulfonamides furent préparés soit en agitant une sol. alcaline de l'amine avec du sulfochlorure de bzn., soit en mélangeant une sol. éth. de 2 mol. 1/2 d'amine avec une sol. éth. d'une mol. de sulfochlorure. Dans ce dernier cas, il y a séparation du chlorhydrate d'amine et, à ce propos, l'aut. fait remarquer qu'il a obtenu des *chlorhydr.*

de pipéridine dont F. était 242-243° et non 237° comme on l'a indiqué jusqu'ici. La faible solubilité dans H^2O des sulfonamides n'empêche pas la réaction d'être nette lorsqu'on a soin de bien les broyer en présence de ce dissolvant, mais on obt. de bons résultats en utilisant comme solvant pour permanganates de l'éth. acétique contenant 0,16 part. de MnO^4K et 0,37 part. de $(MnO^4)^2Ba$; ce mél. additionné de quelques gouttes d'eau forme une solut. d'un violet foncé que l'on peut conserver plusieurs j. sans décomposition.; en solut. dans l'éth. acét. l'oxydat. n'est cependant pas aussi rapide qu'en sol. aqueuse; elle n'a lieu qu'au bout de quelques minutes. Il ne convient pas d'opérer en solut. alcaline, car dans ce cas il se forme des manganates verts, difficilem. décolorés, même par des amines non saturées, — *B.*, **1903**, **36**, 2703-2709 ; [24/6]. (*G. Laloue.*)

M. Tiffeneau et **R. Delange**, *Fixation anormale du trioxy-méthylène sur certains dérivés organo-magnésiens aromatiques*. En faisant agir le trioxy-méthylène sur le chlorure benzylc magnésium les aut. ont obtenu de l'alcool orthotoluylique, F. 35°, Eb. 219°. Par oxydation par $KMnO^4$, il donne l'ac. orthotoluylique. La réact. est donc : $C^6H^5.CH^2MgCl + H.CHO = C^6H^4(CH^2MgCl)CH^2OH \rightarrow C^6H^4(CH^3O)\,MgCl$. Il ne se forme pas d'alcool phénéthylique. — *C. r.*, **1903**, **137**, 573-575 ; [12/10*]. (*A. Granger.*)

I. Iotsitch. *Action du zinc sur l'acétate du trichlorolactate d'éthyle, synthèse du β-dichloracrylate d'éthyle*. L'acétate du trichlorolactate d'éthyle, obtenu par action du chlorure d'acétyle sur le trichlorolactate d'éthyle, a été dissous dans son poids d'alcool à 99°,8 et additionné de copeaux de Zn; la réact. commence à 70° et se termine rapidement. Le produit lavé et acidulé par SO^4H^2 ét. forme une huile lourde dont la plus grande partie passe à 173-175° sous 763mm.. Cette portion, saponifiée par KOH, fournit l'ac. β-dichloracrylique ; il faut admettre que c'est l'éther éthylique de cet acide, formé selon les équations :

$$\begin{array}{c} CCl^3 \\ | \\ CHOOC^2H^3 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} + Zn = \begin{array}{c} CCl^2 \\ |\;\diagdown \\ CH\;\boxed{\begin{array}{c} ZnCl \\ OOC^2H^3 \end{array}} \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} = \begin{array}{c} CCl^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} + Zn\begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown OOC^2H^3 \end{array}$$

— Ж., **1903**, **35**, 428. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

I. Iotsitch, *Action de l'acétylène et des acétylènes substitués sur les composés organo-métalliques du zinc et du magnésium*. Dans ce travail, l'aut. étudie le produit de la réac. de l'acétylène-bromure de magnésium avec l'ald. acétique, l'hexine-3-diol-1 : 4, dont la formation s'exprime par les équat. : $CMgBr \vdots CMgBr + 2\,CH^3.CHO = CH^3.CH(OMgBr).C \vdots C.CH(OMgBr).CH^3$; $CH^3.CH(OMgBr).C \vdots C.CH(OMgBr)\;CH^3 + 2\,H^2O = CH^3.CH(OH).C \vdots C.CH(OH).CH^3 + 2\,MgOHBr$. Liq. épais, semblable à de la glycérine, sol. dans l'eau; Eb. 116-116°,5 sous 9mm. ; $D\,^0_0 = 1{,}0344$; $D^{20} = 1{,}0210$. Br et I s'unissent à ce glycol et donnent des comp. crist. peu sol. dans l'éther, l'alcool et encore moins sol. dans l'eau et l'éther de pétrole. Une moléc. seulement de Br s'unit au glycol. — Ж., **1903**, **35**, 430. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

I. Iotsitch, *Action de l'allylène sur le bromure de magnésium-éthyle*. Si l'on fait passer un courant d'allylène dans une sol. éth. de bromure de magnésium-éthyle, on n'obtient d'abord qu'une dissol., mais bientôt la réact. s'établit et a lieu suivant l'éq. : $CH^3CH^2MgBr + CH^3C \vdots CH = CH^3C \vdots CMgBr + CH^3.CH^3$. L'allylène bromomagnésien ainsi formé est en comb. avec l'éther ; ce comp. complexe est un liq. très épais, peu sol. dans l'éther, d'où il se dépose en beaux crist. de 2cm. de long. Il réagit avec CO^2 pour former l'ac. méthylacétylène carbonique : $CH^3.C \vdots CMgBr + CO^2 = CH^3C \vdots C.COOMgBr$; $2CH^3C \vdots C.COOMgBr + SO^4H^2 = 2CH^3.C \vdots C.COOH + MgSO^4\,2HBr$. Cet acide bout à 99-100° sous 18mm., F. 77-78° avec Br, sous l'influence de la lumière électrique, il donne l'ac. dibromocrotonique. — Ж., **1903**, **35**, 431. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

Constantin Béis, *Action des composés organomagnésiens mixtes sur les amides. Nouvelle méthode de preparation de cétones*. En mettant en contact 1 mol. d'amide et plus de 2 mol. de composé organomagnésien, en chauffant au b.-m., il se forme des corps qui, par l'action ultérieure de l'eau, produisent principalement des cétones. En opérant avec l'acétamide, la propionamide, la butyramide, l'isovaléramide, la benzamide, on a obtenu les méthyléthyl, diéthyl, propylméthyl, isobutyléthyl, phényléthylcétones ou l'acétophénone. Ces deux derniers corps prennent naissance quand on fait agir sur le benzamide le méthyl bromure ou le méthyliodure de Mg. — *C. r.*, **1903**, **137**, 575-576 ; [12/10*]. (*A. Granger.*)

Paul Sabatier et **J.-B. Senderens**, *Transformation des aldéhydes et des cétones en alcools par hydrogénation catalytique*. En présence de Ni réduit, H transforme directement les aldéhydes et les cétones forméniques en alcools corresp. Avec l'aldéhyde éthylique, l'action a lieu à la t. ordinaire ; il suffit de faire passer sur le métal réduit des vapeurs d'aldéhyde entraînées par un courant de H. Le méthanal à 90°, le propanal à 102-145°, le méthyl-2-propanal à 135-160°, le méthyl-2-butanal-4 à 135-165° donnent les alcools corresp. En partant de méthyléthylcétone (butanone), propanone, pentanone-3, pentanone-2, méthyl-2-pentanone-3, hexanone-2, on a pu préparer aussi les alcools suivants : butanol-2, alcool isopropylique, pentanol-3, pentanol-2, méthyl-2-pentanol-3, hexanol-2. Avec d'autres métaux divisés : Co, Cu, Pt l'action est moins intense, le Pt surtout n'agit que très faiblement. — *C. r.*, **1903**, **137**, 301-303 ; [3/8*]. Toulouse, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

L. Bouveault et **Wahl**, *Sur un procédé de synthèse graduel des aldéhydes grasses.* Le nitro isobutylène, par réduction en milieu neutre, est transformé comme l'ont montré les aut., en isobutylaldoxime. Cette réact. est générale chez les nitro carbures incomplets R.CH : CH.AzO^2, dans lesquels R est un noyau aromatique ou cyclique. Pour étendre cette généralisation aux dérivés gras non saturés, il faut préparer ces dérivés nitrés qui sont mal connus. On peut préparer le nitro hexylène en condensant le nitro méthane avec le valéral, on ajoute au mél. équimoléculaire KOH à 30 %. Le nitro hexylène s'extrait en versant le liq. dans HCl, extrayant l'huile formée à l'éther et distillant; le liq. peu coloré, Eb. 15^{mm} 110°, obtenu est l'alcool nitré que l'on déshydrate par $ZnCl^2$ et ac. acét. en chauffant à reflux. Le liq. versé dans H^2O est traité par un courant de vapeur qui entraîne le nitro hexylène, liq. presque incolore, Eb. 10^{mm}. 79-80°, D_0^0 0,995. La réduction par l'amalgame d'Al ou par Zn et ac. acét. donne l'isobutyl aldoxime. Le nitro octylène s'obtient par traitement au $ZnCl^2$ en solut. acét. du nitro octanol provenant de l'action de l'œnanthol sur le nitro méthane en présence de Na. Sa réduction donne l'octaldoxime en lames transparentes, F. 56° — *Bl.*, 1903, [3], 29, 643-648; 5/7. Paris, lab. chim., org. Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

Frantz Sachs et **Wilhelm Wolff**, *Sur les tricétones* (III). Les aut. ont constaté que les tricétones peuvent fournir des sels de Ba si on les fait bouillir en suspension dans une sol. aq. de carbonate de baryte. Cette réact. est accompagnée d'un dégagement de CO^2. Ainsi, par exemple, le sel de Ba du *tricétopentane* est formé par réunion de 3 mol. de la cétone avec 2 mol. de baryte. Les aut. étudient toute une série de ces prod. d'addition et aussi des prod. de polymérisation des tricétones. La partie expérimentale a été effectuée en commun avec W. KRAFT, qui a essayé aussi de préparer l'éth. α-β-dicétonique. — *B.*, 1903, 36, 3221-3235; [8/8]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Ch. Moureu et **R. Delange**, *Sur un nouvel acide gras, l'acide γγ'γ' triméthylbutyrique.* On chauffe à reflux 1 mol. d'ac. triméthyltétrolique, dissoute dans l'alcool absolu, et additionnée peu à peu de 36 at. de Na. L'alcool séparé par dist., il reste une masse que l'on projette dans l'eau. (L'aut. indique pour la préparation 14^{gr}. Na et 1000^{cc}. H^2O pour le traitement). La liq. aq. refroidie est acidulée par H^2SO^4; il se forme un trouble huileux. Le mél. est épuisé à l'éther dont on extrait un ac.; Eb. 211-214°, F. —1° + 3°, $D_{20} = 0{,}9129$. Cet ac., traité par PCl^3 et chauffé à reflux, se transforme en une masse jaunâtre mêlée à un liq. Ce dernier est décanté et versé dans de l'AzH^3 refroidie par un mél. réfrigérant; il se dépose un abondant ppté crist. On lave les cristaux à l'eau ammoniacale, on les sèche dans le vide; ils correspondent à l'amide $(CH^3)^3$.C.CH^2.CH^2.COAzH^2, γγ'γ'' triméthylbutyrique; F. 140-141° — *Bl.*, 1903, [3], 29, 664-666; 5/7. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu et **R. Delange**, *Sur le dédoublement des acides acétyléniques par les alcalis.* Quand on prépare les ac. β-cétoniques non substitués R.CO.CH^2CO^2H en chauffant les ac. acétyléniques R.C ⋮ C.CO^2H avec un alcali en solut. alcoolique, on voit qu'il se produit toujours une certaine quantité de l'acétone corresp. R.CO.CH^3, qui prend naissance par le dédoublement normal de l'ac. β-cétonique formé. Cette acétone se trouve en solut. dans l'éther avec lequel on a agité la liqueur alcaline provenant de l'addition, d'un excès d'eau au mél. alcoolique, une fois la réact. terminée. Le rendement en acétone est très abondant si, au lieu de KOH alcoolique, on prend de la KOH; dans ce cas, il ne se forme plus que des traces d'ac. β-cétonique. L'aut. a obtenu ainsi la méthylpropylcétone au moyen de l'ac. propylpropiolique, les méthylisopropyl, méthylamyl, méthylhexyl, méthylnonylcétones des ac. corresp. L'ac. triméthyltétrolique $(CH^3)^3$C ⋮ C.CO^2H ne réagit pas. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 672-676; 5/7. (*A. Granger.*)

J. Houben, *Sur l'action du magnésium et de l'ac. carbonique sur le bromure d'allyle; une nouvelle synthèse de l'acide vinylacétique.* Le bromure d'allyle, CH^2 : CH.CH^2.Br, réagit avec KCAz; il y a déplacement de la double liaison et format. du nitrile crotonique, CH^3.CH : CH.CAz. Les dérivés allyliques halogénés se comportent aussi d'une façon anormale avec le Mg. GRIGNARD a montré que l'iodure, l'aut. aussi, que le bromure et le chlorure fournissent des dérivés complexes du type C^3H^5MgX, C^3H^5X, dérivés qui ne possèdent pas la faculté de réagir des autres composés organomagnésiens. Cependant, si l'on fait réagir, selon la méth. de GRIGNARD, Mg en solut. dans l'éth. sur du bromure d'allyle en présence d'un courant de CO^2, qu'on verse sur la glace et qu'on élimine par épuisement à l'éther le bromure non attaqué et un peu de carbure formé, puis que l'on acidule et qu'on épuise à nouveau le produit par l'éth., on constate qu'il s'est formé de l'*acide vinylacétique*, CH^2:CH.CH^2.CO^2H et que le rendem. atteint 11 % de la théorie. Eb. = 167-169°. — *B.*, 1903, 36, 2897-2900; [4/8]. Lab. de CLASSEN, Aix-la-Chapelle. (*G. Laloue.*)

D. Holde et **J. Marcusson**, *Oxydation de l'acide oléique au moyen du permanganate en présence de petites quantités d'alcali.* Les aut. opèrent l'oxydation au moyen de MnO^4K sur 30^{gr}. d'ac. oléique dissous dans 40^{cc}. de potasse à 15 %. Le prod. fond en maj. partie à une temp. <100° et est assez sol. dans le bzn. ch. Par refroidiss. ce dernier laisse déposer 7^{gr}. d'*ac. dioxystéarique*; une partie cependant du prod. est insol. dans bzn.: elle a été reconnue comme un *ac. cétoxystéarique*, de form. CH^3.$[CH^2]^7$.CO.CH(CH).$[CH^2]^7$.COOH ou CH^3.$[CH^2]^7$.CH(OH).CO.$[CH^2]^7$.COOH, qui après plus. crist. a pour F. 63-64°. — Les aut. décrivent des dérivés de ces deux produits. — *B.*, 1903, 36, 2657-2662; [27/7]. Kgl. Versuchsanst. Charlottenburg. (*G. Laloue.*)

Tarbouriech, *Sur les amides secondaires.* L'aut. a indiqué précédemment, comme mode de formation des amides secondaires, l'action des chlorures d'acides sur les amides primaires en tube scellé à 115° (*C. r.*, 1903, 137, 128; voyez *Rép.*, 1903). Cette méthode lui a permis de préparer des amides secondaires mixtes R.AzH.R', telles que : butyropropionamide F. 109°, isobutyropropionamide F. 140°, isovaléropropionamide F. 68°, isobutyrobutyramide F. 88°, isobutyroisovaléramide

F. 94°, isobutyrovaléramide F. 84°. Les amides secondaires sont sol. dans l'éther, l'alcool fort, le bzn., le xylène. La solubilité dans H^2O diminue avec la richesse en C. Ces corps sont volatils ; ils n'ont pas la propriété de se combiner aux chlorures métalliques pour donner des sels doubles. — *C. r.*, 1903, 137, 326-327 ; [3/8*]. (*A. Granger.*)

C. Tanret, *Sur le stachyose.* Mém. paru aux *C. r.* analysé *Rép.*, 1903. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 888-896 ; 5/9. (*A. Granger.*)

Ch. Porcher, *Sur le sucre de lait de bufflesse.* Le tewfikose, que PAPPEL et RICHMOND avaient décrit comme sucre particulier dans le lait de bufflesse, a été identifié avec le lactose par l'aut. — *Bl.*, 1903, [3] 29, 828-830 ; 5/8. Lyon, Lab. de l'école vétérinaire. (*A. Granger.*)

R.-S. Morell et **J.-M. Crafts**, *Action du peroxyde d'hydrogène sur les carbohydrates en présence de sulfate ferreux.* En ajoutant du peroxyde d'hydrogène à l'arabinose et au rhaminose en présence du sulfate ferreux, il se forme des corps qui donnent des osazones avec l'acétate de phénylhydrazine ; les aut. avaient considéré que l'arabinose et le rhaminose avaient été oxydés en osones corresp.: les sol. aq. de ces deux osones donnent naissance à des osazones en présence de la p-bromophénylhydrazine. Les aut. ont étudié l'action de plus grandes quantités de peroxyde d'hydrogène sur le glucose et le fructose, et obtenu les sels métalliques des ac. glyoxyliques, glycollique et dihydroxybutyrique. — *Proc.*, 1903, 19, 208, et *Soc.*, 1903, 83, 1284-1292 ; Décembre. Cambridge, Gonville and Caius College Lab. (*Ed. Salles.*)

L. Lindet, *Les hydrates de carbone de l'orge et leurs transformations au cours de la germination.* Développement d'un mém. paru aux *C. r.*, 1903, 73 ; analysé *Rép.*, 1903, 3, 470. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 830-838 ; 5/8. (*A. Granger.*)

A.-R. Ling, *La transformation de l'amidon dans la cuve matière.* Etude de l'hydrolyse de l'amidon sous diverses conditions et concentrations. — *A. brasserie et dist.*, 1903, 6, 483-491 ; 10/4. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

R. Doght et **J. Haager**, *Action de l'acide nitreux sur la monophénylurée.* Les aut. ont étudié l'action de $HAzO^2$ sur la monophénylurée. En présence d'un excès d'HCl, il se forme de l'isocyanate de phényle ; si l'on évite cet excès d'HCl, il y a nitrosation et il se forme de la nitrosomonophénylurée. La formation de l'isocyanate de phényle a lieu par action de l'ac. isocyanique sur le chlorure de diazobenzène, corps qui se forment tous deux comme prod. intermédiaires. La nitrosomonophénylurée est dédoublée par HCl en chlorure de diazobenzène et ac. carbamique, qui par perte d'eau donne de l'ac. isocyanique. L'act. de KOH alcool. sur la nitrosomonophénylurée fournit de l'isocyanate de K et de la nitrosamine potassique. — *M.*, 1903, 24, n° 10, 844-56 ; Décembre. Vienne, Lab. für allg. Chemie an der k. k. techn. Hochschule. (*L.*)

Matières colorantes, Vernis, Laques, Peintures, Colles, Caoutchouc.

J.-L. Breton, *Sur la substitution des peintures à base de zinc aux peintures à base de plomb.* — *C. r.*, 1903, 136, 1446-1447 ; [15/6*]. (*A. Granger.*)

E. H. Van Hoonacker, *Couleurs et colorants.* — *Handelingen van het 6e Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congres.* (Kortryk, Sept. 1902), 1903, 6, 90-96. Courtrai. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)



D. Vorlænder, *L'hydroxyde d'azobenzènetriméthylammonium comme matière colorante.* Ce composé de form. $C^6H^5.Az:\overset{(1)}{Az}.C^6H^4.\overset{(4)}{Az}(CH^3)^3.OH$ est une base très forte, sembl. à NaOH, rouge orangé. Cette basicité la distingue des colorants dits basiques, qui ne possèdent cette propriété qu'à un très faible degré. Les fibres ne fixent que de très petites quantités de base libre, avec faible coloration jaune orangé, et les acides, même les plus faibles (CO^2), leur enlèvent cette color.

Les sels ne colorent les fibres dans aucune cond. Ces faits indiquent que les colorants dérivés de l'ammoniaque ne doivent pas leur pouvoir tinct. à leurs prop. basiques. — *Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 840-842 ; 1/9. (*E. Campagne.*)

M. Vèzes, *Application de la règle des phases à l'étude de la distillation de la gemme.* L'ébull. de la térébenthine, considérée comme sol. de colophane dans l'essence, constitue un système bivariant fournissant une courbe de tensions de vapeurs pour chaque composition de la phase liquide, courbe qui se déplace vers la droite à mesure qu'augmente la conc. en colophane. Les t. d'ébull. des divers mélanges sont trop rapprochées pour que l'on puisse séparer avantageusement les deux constituants par simple dist. On introduit de l'eau dans l'alambic, dans la pratique. L'app. renferme alors deux couches liq., l'essence et H^2O ne se dissolvant pas, surmontées d'une vapeur mixte. Un tel système comportant deux constituants répartis en trois phases sera univariant et possédera des états d'équilibre définis par une courbe de tensions de vapeur. La tension de vapeur du mél. est à peu près égale à la somme des tensions de vap. des deux liq. Cette courbe des tensions de vapeurs rencontre la parallèle à l'axe des t. sous 760mm. en un point corresp. à 95°, d'où nous concluons que, quels que soient les rapports des constituants, le mél. bout à 95° sous 760mm., pourvu que les constituants soient en assez grande quantité pour former deux couches. D'autre part, on sait que la composition de la vapeur mixte peut être prévue ; les tensions partielles des deux vapeurs sont entre elles comme les tensions de vapeur des deux liquides corresp., envisagés seuls à la même t. de 95° sous 760mm. on trouve alors que 9gr. de vapeur renferment 5gr. d'essence et 4gr. d'eau. Dans le cas pratique, l'alambic

renferme trois constituants : essence, colophane et eau. On a alors deux couches de liq. : l'une formée par une solut. de colophane dans l'essence, et l'autre par de l'eau, et une vapeur mixte surmontant le tout. On aura encore, avec ce système bivariant, une courbe de tensions de vapeur se déplaçant quand la composition de la térébenthine varie. Ce déplacement sera limité par l'absence de colophane ou d'essence.

Si, pendant l'ébull. d'une térébenthine à 75 % de colophane, la vapeur mixte s'appauvrit en vapeur d'eau, Eb. s'élève sous 760mm. de 97 à 184° : le liquide condensé s'enrichit de 46 à 100 %. Maintenant, en faisant varier la composition en colophane, on voit que, pour chaque valeur particulière, le raisonnement est semblable au précédent. D'autre part, Eb. sera d'autant plus élevée que la vapeur mixte sera plus pauvre en eau et la térébenthine plus pauvre en essence. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 470-478 ; 5/6. Bordeaux, Lab. de l'Univ. appliqué à l'industrie des résines. (*A. Granger.*)

Ch. Coffignier, *Sur la solubilité des copals durs.* L'aut. a étudié la solubilité des copals de Zanzibar et de Madagascar dans les alcools méthylique, éthylique et amylique, l'éther, le chlf., CCl^4, l'essence de térébenthine, l'acétone, le bzn., l'aldéhyde benzoïque, l'acétate d'amyle, l'aniline. Tous les insol. par ébull. sont inférieurs à ceux par épuisement dans le cas du copal de Madagascar ; c'est le contraire avec le copal de Zanzibar. Les plus mauvais dissolvants sont CCl^4, C^6H^6, $CHCl^3$; le meilleur est l'aniline. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 551-557 ; 5/6. (*A. Granger.*)

Graisses, Huiles, Acides gras, Bougies, Savons, Pétrole.

T. Kametaka, *Composition de l'acide appelé acide élaeomargarique.* Voyez *Soc.*, 1903, 83, 1042. — *Proc.*, 1903, 19, 200 ; 14/11. (*Ed. Salles.*)

E. Durand et **A. Baud**, *Sur l'huile de capock.* L'huile qui a servi aux essais a été extraite par l'éther ; le rendement est de 24,8 %. Elle est liquide au-dessus de 30° ; le goût et l'odeur sont agréables. D. à 100° = 0,8613 ; indice à l'oléoréfractomètre Zeiss : 51°,3 ; point de solidification 29°,6 ; indice d'iode 68°,5 ; indice Kœttstorfer 20°,5 ; solidification des acides gras 32°. La caractéristique de son histoire est la grande analogie de cette huile et de celle de coton. La réaction Bellier ne donne rien ; celle de Wellsmann donne la color. verte. La réaction d'Halphen (alcool amylique et soufre, 1 % de CS^2), caractéristique de l'huile de coton, donne la même coloration avec l'huile de capock ; la réaction Steinmann donne également la même réaction avec le coton ou le capock. Le tourteau blanc grisâtre, très riche en protéine, est très propre à l'alimentation du bétail. Voici sa composition : eau 12,18 ; cendres 6,41 ; matières grasses 0,76 ; azote 4,82 ; protéine 30,12 ; cellulose et analogues 50,53. Les cendres contiennent 2,04 KOH et 2,34 PO^4H^3. — *A. ch. anal.*, 1903, 8, 328 ; Septembre. (*G. Reverdy.*)

H. Kreis, *Sur l'huile de sésame.* Quelques variétés d'huile de sésame renferment un phénol, d'autres en sont exemptes. Les premières, agitées avec $HAzO^3$ (D = 1,4) acquièrent une coloration vert émeraude, les secondes se colorent en rouge orangé. Le phénol, que l'aut. propose de désigner sous le nom de *sésamol*, peut être enlevé par l'eau ou par l'alcool. Dist. dans un courant de vapeur d'eau, il n'est pas volatil, mais le devient après saponification et acidification subséquente par H^2SO^4. Le sésamol est le constituant de l'huile de sésame qui donne naissance aux réact. de Bishop et de Bishop-Kreis.

Voici une nouvelle réact. colorée de l'huile de sésame. On agite dans une éprouvette 5cc. d'huile, 5cc. H^2SO^4 à 75 % et 0cc.,3 d'eau oxygénée à 2-3 %. Après quelque temps, il y a prod. d'une coloration vert olive intense, et, en diluant avec de l'eau, l'ac. devient jaune clair et présente une fluorescence verte. Cette réact. se manifeste encore distinctement dans les mélanges renfermant 5 % d'huile de sésame. Cette réact. a une certaine ressemblance avec la réact. de Bellier à l'ac. sulfovanadique. (*A. ch. anal.*, 1899, 4, 217). — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1030-31 ; Bâle, Techn. chem. Lab. der Universität. (*Willenz.*)

B. de Greiff, *Huile de saumon.* L'huile de saumon, prod. en grande quantité dans la Colombie anglaise, est limpide, d'un jaune d'or clair, à faible odeur de poisson, à saveur relativement agréable. Elle présente les constantes suivantes : D^{15}_{15} = 0,92586 ; indice de saponification 182,8 ; indice Reichert-Meissl 0,55 ; indice d'Hehner 95,02 ; indice d'iode 161,42 ; indice d'iode des ac. gras liq. 197,4 ; matières non saponifiables 4,4 % ; indice ac. 4,98. — *R. Fett-Harz-Ind.*, 1903, 10, 223. Octobre. Londres, Lab. von Dr. Lewkowitsch. (*Willenz.*)

L. Servais, *Etude sur l'odeur de l'huile de sardines et de l'huile de foie de morue.* Il résulte des rech. de l'aut. que ce sont principalement des subst. aldéhydiques qui communiquent aux huiles de poissons leur odeur caractéristique. Ces subst. se prod. par l'action de l'oxygène de l'air sur les glycérides des ac. gras non saturés contenus dans les huiles en question. — *R. Fett-Harz-Ind.*, 1903, 10, 231 ; Octobre. (*Willenz.*)

Mastbaum, *Sur les cires d'abeilles du Portugal.* La cire récoltée au Portugal et dans les colonies portugaises (Amin) est exportée principalement en Allemagne et en Russie. L'aut. donne de nombreux détails sur l'état actuel du commerce de cet article et sur les conditions de sa production. Il reproduit les résultats de l'analyse de 17 échantillons de cires portugaises pures : D^{15} = 0,8152 ; F. 64°,5 ; indices : d'acidité 18,35 ; de saponification 91,28 ; d'éther 72,85 ; d'iode 10,1 ; de Buchner 2,05, sont les constantes moyennes. Les indices d'acidité, de saponification et d'éther sont plus faibles que dans le cas de la plupart des autres cires européennes. Grâce à un contrôle chimique très rigou-

reux, la falsification des produits a considérablement diminué depuis quelques années. — *Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 647-653 ; 7/7. (*E. Campagne.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

R. Marquis, *Appareil pour le dosage de l'azote.* Appareil comprenant un manomètre et un appareil de Dupré réunis en un tout homogène. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 780-782 ; 20/7. Paris, Inst. chim. appliquée. (*A. Granger.*)

C. Reichard, *Sur la recherche et le dosage de l'ammoniaque et de ses sels par le picrate de sodium.* Une solution de picrate de sodium sat. à fr. ppte les solutions aq. même dil. (1/2 °/₀ d'ammoniaque). Ces solutions doivent être exemptes de K, Rb et Cs ; Na et Li ne gênent pas. Seul Na^2CO^3 est ppté par le picrate. Pour peu que les sol. ammoniacales ne soient pas trop dil., le picrate de sodium peut servir au dosage de l'ammoniaque à l'état de picrate d'ammonium. Au lieu de laver le ppté crist., l'aut. comprime les cristaux entre plusieurs doubles de papier à filtrer et les débarrasse ainsi des eaux-mères. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 979-80 et 1007-8 ; 7/10 et 14/10. (*Willenz.*) 64

Arm. Gautier, *Degré de précision de la recherche des traces d'arsenic dans les matières organiques.* L'aut. s'est proposé de rechercher jusqu'à quelle limite on peut retrouver As ajouté à une matière animale où il s'agit ensuite de le retrouver et de le doser. La méthode que l'aut. a décrite permet de retrouver la totalité de As, même lorsqu'il s'agit de 1 à 2 millièmes de mgr. perdus dans 50 millions de fois leur poids de matière organique. On détruit la matière organique ainsi qu'il suit : à 100gr. de matière on ajoute 4gr. H^2SO^4 et 40gr. $HAzO^3$ (D = 1,42). On chauffe doucement jusqu'à transformation en masse chocolat et on ajoute alors 30gr. $HAzO^3$ par petites portions de 3 à 4gr. en revenant avant l'addition à la teinte brune. On pousse alors jusqu'à carbonisation et on verse 3 fois 4gr. $HAzO^3$, en arrêtant la chauffe quand le charbon formé, devenu poreux, se détache de la capsule. On épuise à H^2O et l'on ppte As par H^2S, après addition de SO^2, en maintenant 3h. dans le courant gazeux. Pour les matières très grasses, la dose de $HAzO^3$ doit être triplée. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 639-643 ; 5/7. Paris, Fac. de médecine. (*A. Granger.*)

Arm. Gautier, *Sur une nouvelle méthode de recherche et de dosage des traces les plus faibles d'arsenic.* Lorsque As, même en très petite quantité, existe à côté de Fe, la pptation de ce dernier entraîne avec lui tout cet As. L'aut. a reconnu que le réactif qu'il emploie enlève tout le Fe. Le réactif est fait avec du $FeSO^4$ purifié par traitement à H^2S et peroxydé par $HAzO^3$. On ppte Fe^2O^3 de cette solut. par AzH^3 pur, on redissout cet oxyde dans H^2SO^4 étendu et on le débarrasse de traces d'As par réduction avec Zn et H^2SO^4 en portant à l'ébull. dans le vide. On réoxyde à nouveau par $HAzO^3$ et l'on reppte Fe par AzH^3 en excès, qui dissout Zn. Cet oxyde lavé est dissous dans H^2SO^4 étendu et froid. Dans des expériences où un millième de milligramme était en jeu par litre d'eau, on a pu recueillir dans le ppté ferrique la totalité de As. — *C. r.*, 1903, 137, 158-163 ; [20/7*]. (*A. Granger.*)

Gab. Bertrand, *Emploi de la bombe calorimétrique pour démontrer l'existence de l'arsenic dans l'organisme.* La méthode consiste à brûler les organes secs dans la bombe et à attaquer ensuite, après évaporation, le contenu de la bombe par H^2SO^4, puis à introduire dans l'appareil de Marsh. — *C. r.*, 1903, 137, 266-268 ; [27/7*]. (*A. Granger.*)

Lewis A. Youtz, *Etudes sur la détermination quantitative de l'antimoine.* Il n'est pas possible d'obtenir pratiquement une séparation analytique de l'étain et de l'antimoine par distillation. L'antimoine oxydé en solut. aqueuse par AzO^3H ou $KClO^3$ n'est pas entraînable quand on le chauffe en solut. chlorhydrique. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 35, 55-65 ; 30/4. (*A. Granger.*)

P. Nyssens, *Analyse de mélanges de charbons et de terres ou de roches.* Pour sép. le charbon de terres ou de roches qui l'accompagnent, l'aut. se base sur la différence de D. du charbon et des débris minéraux. La D. de la houille étant comprise entre 1,16 et 1,60, l'argile a une D. de 1,70 à 2,20 ; les autres minéraux sont généralement plus lourds. Il suffit donc de mettre la matière fine en suspension dans une solution de sulfate ferrique D. 1,50 ; la houille surnage, on la jette sur un filtre, on la lave, détache du filtre et sèche à 100°. — *Bl. Assoc. belge Chim.*, 1903, 17, 317-18 ; Août-Septembre. (*Willenz.*)

A. Leclère, *Simplification de l'analyse des silicates par l'emploi de l'acide formique.* Après fusion du silicate, on fait l'attaque avec l'ac. formique au lieu de HCl ou $HAzO^3$. — *C. r.*, 1903, 137, 50-51 ; [6/7*]. (*A. Granger.*)

M.-E. Heiberg, *Détermination quantitative du thallium par précipitation à l'anode à l'état d'oxyde.* On opère en solut. acide sulfurique, avec le dispositif de Classen, en présence d'acétone. Pour 1gr. de sulfate dissous dans 100gr. H^2O, en ajoute 6cc. H^2SO^4 et 10cc. d'acétone. L'électrolyse se fait à chaud, sans dépasser 65°, avec 0,05 a. au plus. On sèche le dépôt 20 min. à 160-165°. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 35, 347-355 ; 20/6. (*A. Granger.*)

J. Van Dormael, *A propos du dosage du calcium sous forme d'oxalate.* L'aut. opère la pptation de l'oxalate de calcium à l'ébullition, soit avec de l'oxalate solide, soit avec une solution aq. à 1,25, et en maintenant l'ébullition pendant une dizaine de minutes. Au bout d'un quart d'heure, le dépôt est complet et on peut procéder à la filtration. — *A. pharm.* (Louvain), 1903, 9, 393-95 ; Septembre. Louvain, Lab. de zymotechnie de l'Univ. (*Willenz.*)

Alex. d'Anselme, *Dosage volumétrique de la chaux et de la magnésie dans les dissolutions de chlorure de sodium.* On dose ensemble les sels de Ca et Mg: en ajoutant une solut. titrée de CO^3Na^2 et NaOH, on a une précipitation de Ca et Mg; un titrage du filtrat donnera par différence le titre de CaO et MgO. Avec cette solut. titrée on pourra, en présence de AzH^4Cl, précipiter Ca seul; un titrage du filtrat donnera le titre de CaO seule par différence. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 734-735; 20/7. (*A. Granger.*)

Lucien Robin, *Séparation et dosage simultanés de la baryte, de la strontiane et de la chaux.* La solut. des chlorures ou nitrates est rendue ammoniacale et on l'additionne de AzH^4Cl (2 °/₀ environ). Après acidification par ac. acét., on porte à l'ébull. et ajoute $K^2Cr^2O^7$. On sépare Ba à l'état de chromate que l'on pèse sous cette forme, après l'avoir lavé avec une solut. à 0,5 °/₀ d'acétate de AzH^4 tiède et ammoniacale d'abord et après à l'eau alcoolisée à 10 °/₀. On fait bouillir le filtrat et on y introduit 3 à 4 °/₀ $(AzH^4)^2SO^4$ crist. en maintenant à 100° pendant 15 min. Il se dépose $SrSO^4$, que l'on filtre et lave avec une solut. à 0,5 °/₀ de $(AzH^4)^2SO^4$, puis avec la solut. alcoolique à 10 °/₀. Dans le filtrat on ppte CaO par l'oxalate de AzH^4. — *C. r.*, 1903, 137, 258-259; [27/7*]. (*A. Granger.*)

C. Reichard, *Sur la recherche du strontium en présence du calcium par le chromate de potassium et l'ammoniaque.* Ce n'est qu'en solution très conc. que les sels de calcium sont pptés par le chromate neutre de potassium. Le ppté est jaune clair, cristallin. Par l'addition d'ammoniaque, les solutions relativement faibles (10 °/₀) sont également pptées; les sels de strontium le sont, dans ces conditions, déjà en solution à 0,5 °/₀. Le chromate ppté se dépose sur les parois du vase dans lequel on opère et ressemble, quant à son aspect extérieur, au ppté de phosphomolybdate d'ammonium. Il constitue une fine poudre jaune amorphe. On opère le plus avantageusement à 70-80°. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 877-79, 895-96 et 913-14; 9/9, 16/9 et 19/9. (*Willenz.*)

Arth et **Nicolas**, *Sur le dosage électrolytique de petites quantités d'argent en présence de beaucoup de plomb.* Pb, pour se déposer à l'état de PbO^2 à l'anode, demande suffisamment d'ac. libre et un voltage assez élevé. Ag prend une forme spongieuse quand on opère avec une tension trop élevée. En opérant avec un maximum de 1,1ᵛ on peut, avec une solut. chauffée vers 55-60°, bien ppter Ag; dans ce cas, peu ou pas de Pb se dépose à l'anode, suivant la conc. Cette méthode peut s'appliquer au dosage de Ag en présence de bcp de Pb, comme dans le plomb du commerce. On peut faire l'essai sur 100gr. de métal. Bi ne se dépose pas non plus dans ces conditions. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 635-636; 5/7. Nancy, Inst. Chim. (*A. Granger.*)

Paul Planès, *Dosage colorimétrique du bismuth.* Ce procédé est basé sur la propriété que possède la glycérine, d'empêcher la pptation de BiI^3 lorsqu'on traite une sol. aq. acide d'un sel de bismuth par une sol. aq. de KI; l'iodure de bismuth, resté en sol. grâce à la présence de la glycérine, communique à la liqueur une color. orangée. On prépare une sol. étalon de bismuth à 1 °/₀, fortement glycérinée, et une sol. de KI à 5 °/₀ également glycérinée. Pour faire le dosage du bismuth dans un sel, on dissout celui-ci dans un solvant approprié de façon à obtenir une liqueur contenant la même quantité de métal que celle contenue dans un vol. égal de liqueur étalon; ainsi pour le sous-nitrate, 0gr.,15 de ce sel, correspond. 0gr.,10 de bismuth, sont dissous dans un peu d'ac. azotique et d'eau; on ajoute 10cc. de glycérine à 30°, puis 10cc. de sol. titrée de KI; on complète à 50cc. avec un mélange à parties égales de glycérine et d'eau. On prend d'autre part 10cc. de sol. étalon de bismuth, qu'on additionne de 10cc. de sol. d'iodure; on complète à 50cc.. On procède alors à l'examen colorimétrique soit par variation d'épaisseur (colorimètre de Duboscq), soit par dilution (tubes gradués). Cette méthode est applicable à tous les dérivés minéraux ou organiques du bismuth, ceux-ci pouvant toujours être amenés à l'état d'azotate bismuthique. — *J. Pharm. Chim.*, 1903, 385-89; [1/11]. (*H. Leroux.*)

Fonzes-Diacon et **Carquet**, *Dosage volumétrique des nitro-prussiates alcalins et des sels solubles de cadmium.* Le sel de Cd est insol.; en ajoutant à un nitro-prussiate alcalin un sel de Cd, on a un ppté de $Fe(CAz)^5AzOCd$. Avec une liqueur titrée de $Cd(AzO^3)^2$, on pourra faire un dosage volumétrique soit en dosant l'excès de sel de Cd, soit en faisant le dosage sur le nitro-prussiate de Cd formé. Dans le 1er cas, on fait une sol. titrée à 8 ou 10gr. par 1000cc. et on en détermine le titre avec une sol. titrée de Na^2S et du nitro-prussiate de Na comme témoin. On ajoute alors pour le titrage, à la liqueur de nitro-prussiate à analyser, un vol. déterminé et un excès de $Cd(AzO^3)^2$ titré. Le ppté est séparé par filtration et lavé; dans le filtrat, on dose Cd en excès en versant quelques gouttes d'un nitro-prussiate de Na, comme indicateur, et on titre comme plus haut avec Na^2S. La teinte violette indique la fin de l'opération. Dans le 2e cas, on recueille le nitro-prussiate de Cd formé sur un filtre et, après lavage, on le dissout dans l'eau contenant AzH^3. On titre avec Na^2S; la fin est indiquée par la couleur violette résultant de l'action de CdS sur le nitro-prussiate de Na formé. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 636-638; 5/7. (*A. Granger.*)

Paul Nicolardot, *Sur le dosage du vanadium dans les alliages.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1903. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 731-734; 20/7. (*A. Granger.*)

Monfet, *Méthode de dosage de l'indican.* Le dosage de l'indican dans les urines par ce procédé comporte : 1° le dédoublement de cet indican, c'est-à-dire mise en liberté de l'indigotine; 2° l'extraction de l'indigotine par le chlf.; 3° le dosage de l'indigotine.

100cc. d'urine sont additionnés de 100cc. d'HCl et de 50cc. de H^2O^2; on chauffe vers 50° et on ajoute 40 à 50cc. de chlf. Les liqueurs chloroformiques décantées sont évaporées et le résidu traité par 50cc. d'eau et 5cc. d'ac. nitrique. Après avoir maintenu quelques minutes au voisinage de l'ébull., on

laisse refroidir, puis alcalinise par une sol. conc. de carbonate de potasse ; on complète 100cc. avec de l'eau distillée et l'on dose colorimétriquement le picrate de potasse formé. Le résultat obtenu ainsi en phénol, multiplié par 1,4, donne la quantité d'indigotine. Sous l'action de l'ac. nitrique, l'indigotine a été successivement transformée en isatine, ac. nitrosalicylique, puis ac. picrique. — *C. r. Soc. Biol.*, 1903, 1251-52; [27/11]. (*H. Leroux.*)

H. Causse, *Sur la recherche des produits de la contamination des eaux par le violet de méthyle sulfureux et le paradiazobenzène sulfoné.* L'aut. a déjà publié un mém. aux *C. r.*, concernant la réact. au violet de méthyle sulfureux (*Rép.*, 1903, 3, 384). Le mém. actuel est plus complet; l'aut. discute les réact., principalement celle que donne le chloromercurate de paradiazobenzène sulfoné. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 766-776; 20/7. (*A. Granger.*)

G. Maneuvrier, *Sur une nouvelle méthode physique de recherche et de détermination du mouillage des vins.* L'aut. propose de se servir de la mesure de la résistivité; cette dernière augmente nettement dès que l'on additionne d'eau le vin. — *C. r.*, 1903, 137, 281-283 ; [27/7*]. Paris, Lab. de recherches physiques de la Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

CHIMIE AGRICOLE

E. Charabot et **A. Hébert**, *Influence de la nature du milieu extérieur sur l'état d'hydratation de la plante.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, voyez *Rép.*, 1903, 3, 190. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 612-619; 20/6. (*A. Granger.*)

Alex. Hébert et **Georges Truffaut**, *Etude chimique sur la culture des chrysanthèmes.* Le chrysanthème est une plante particulièrement avide de PO^4H^3; K^2O joue un rôle également très important; Az est un élément indispensable, mais son excès amène la fréquence des maladies cryptogamiques. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 619-623; 20/6. (*A. Granger.*)

E. Charabot et **A. Hébert**, *Influence de la nature du milieu extérieur sur l'acidité végétale.* Mém. paru aux *C. r.*, voyez *Rép.*, 1903, 3, 336. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 698-703; 5/7. (*A. Granger.*)

Ach. Grégoire, *La marche de l'absorption de l'acide phosphorique chez la betterave à sucre.* Le but du travail de l'aut. a été de rechercher si, à un moment donné de son développement, la betterave n'exige pas une quantité considérable de P^2O^5. Les conclusions tirées de ce travail sont :

1° La teneur en ac. phosphorique de la substance sèche de la betterave à sucre (feuille et racine) dépasse les chiffres indiqués précédemment. Elle serait de 0,78 %; 2° Le maximum d'absorption de P^2O^5 par la betterave à sucre se produit entre le 27 juillet et le 24 août; 3° La betterave à sucre n'absorbe qu'une fraction infime de P^2O^5 de la fumure. Cette absorption se produit avant le mois d'août; 4° L'utilisation relative de P^2O^5 est maximum tout au début de la végétation. A ce moment un cinquième de son P provient de la fumure; 5° L'effet sur la production de la betterave de la faible quantité de l'engrais qui est utilisé doit être attribué à l'absorption précoce de cet élément; 6° La betterave à sucre exige une fumure phosphatée très assimilable; 7° Cette fumure phosphatée, pour être bien utilisée, doit être appliquée à proximité de la plante. — *Bl. de l'Institut chimique et bactériologique de l'Etat* à *Gembloux*, 1903, 73; Avril. (*A. Broquet.*)

CHIMIE PHARMACOLOGIQUE ET PHARMACEUTIQUE

Van Schoor, *Sur les combinaisons organiques de l'arsenic.* Etude pharmaceutique. — *Handelingen van het 6e Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congres* (Kortryk, Sept. 1902), 1903, 6, 226-229. Anvers. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Bougault. *Sur le kermès.* Contrairement à l'opinion de Robiquet et de Terreil, le kermès ne renferme pas d'oxyde antimonieux. La preuve donnée par Robiquet de la présence de l'oxyde antimonieux dans ce produit (basée sur ce qu'en traitant le kermès par une sol. aq. d'ac. tartrique on enlève de l'oxyde antimonieux au produit) est insuffisante puisque, à froid comme à chaud, l'ac. tartrique et HCl dilué enlèvent à un mélange de sulfure d'antimoine et de pyroantimoniate de sodium de l'oxyde antimonieux, bien que cet oxyde ne préexiste pas dans le mélange. Le kermès contient, au contraire, du pyroantimoniate de sodium ; celui-ci est mis en évidence en traitant le kermès par une sol. de sulfure de sodium, qui dissout facil. le sulfure d'antimoine; il reste alors un produit crist. que l'analyse montre formé de pyroantimoniate de sodium. Le kermès officinal est un mélange de sulfure d'antimoine 70,20; pyroantimoniate de sodium 17,62, et eau 11,50 %. L'antimoine total a été dosé d'abord et calculé en sulfure; puis l'antimoine à l'état de sulfure, a été déterminé, on fait alors la différence et on convertit cette différence en pyrophosphate par le calcul. L'action thérapeutique du kermès peut cependant être due à l'oxyde antimonieux, ce dernier pouvant prendre naissance sous l'influence des acides de l'estomac. — *J. Pharm. Chim.*, 1903, 509-15 et 547-553, [15/11 et 1/12]. (*H. Leroux.*)

E. Baroni, *Le bisulfate de quinine de l'Etat.* Notice sur la préparation et l'analyse des tablettes comprimées de bisulfate de quinine fabriquées par la Pharmacie Centrale Militaire de Turin pour le Gouvernement Italien. — *Boll. Chim. Farm.*, 1903, 42, 49-57; Janvier. Turin. (*Rossi.*)

J.-J. Abel, *Préparation de l'épinéphrine.* L'épinéphrine est le nom du constituant des capsules surrénales qui existe dans les préparations plus ou moins impures connues sous le nom d'adréna-

line. On prépare une sol. aq. conc. de la glande, obtenue avec de l'eau juste acidulée par l'ac. acétique, on fait bouillir, on filtre et concentre. On en prend 200cc. que l'on place dans un vase assez haut, on ajoute 1.800cc. d'alcool absolu, par petites quantités, en agitant constamment. Après quelques heures, on sépare la liqueur alcoolique et on distille sous pression réduite. Il reste un résidu qui se prend en masse à froid. On le dissout dans une sol. ammoniacale de chlorure de zinc, on ppte avec l'alcool absolu et on filtre. Le filtratum est de nouveau condensé, dissous avec $ZnCl^2$ et AzH^3, puis ppté. Les deux pptés, qui sont formés de l'épinéphrine en combinaison zincique, sont séchés, pulvérisés, dissous dans l'ac. acétique dilué, traités par H^2S filtrés et le filtratum concentré. Quand on ajoute à ce dernier de l'ammoniaque, l'épinéphrine se ppte en cristaux impurs, que l'on purifie par redissolution dans l'ac. acétique et repptation par l'ammoniaque. Le produit pur obtenu a pour formule $C^{10}H^{11}O^3Az$. — *Pharm. Journal*, 1903, 70, 1. (*Ad. Jouve.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

Maurice Arthus et **Jean Gavelle**, *Action du fluorure de sodium à 1 % sur une levure.* Le fluorure de sodium à 1 % empêche le développement des microorganismes dans les liqueurs organiques et ainsi les protège contre la putréfaction. Les aut. recherchent quel est le mode d'action du fluorure et concluent :

1° Que, dans les milieux sucrés fluorés à 1 %, la levure est tuée progressivement; 2° que, si certains globules sont tués presque immédiatement, d'autres résistent plus ou moins longtemps et sont pendant ce temps en état de mort apparente; 3° que ces derniers, reportés en moût frais, n'apparaissent pas comme profondément modifiés dans leurs propriétés fermentatives. — *C. r. Soc. Biol.*, 1903, 1480-81 ; [27/11]. (*H. Leroux.*)

H. Cousin, *Sur les acides gras de la lécithine de l'œuf.* La lécithine, saponifiée au b.-m. par KOH alcoolique, donne des ac. gras (ac. oléique, stéarique, palmitique) que l'on peut séparer par HCl. En transformant ces acides en sels de Ba et en sels de Pb, on sépare le tout en deux fractions ; dans la première. on constate des ac. oléique et linoléique, dans la seconde de l'ac. oléique. Le résidu de la transformation renferme des ac. stéarique et palmitique. — *C. r.*, 1903, 137, 68-70; [6/7*]. (*A. Granger.*)

Maurice Nicloux. *Injection intraveineuse de glycérine : dosage de la glycérine dans le sang ; élimination par l'urine.* La glycérine injectée dans le sang disparaît avec une grande rapidité ; elle est éliminée par l'urine en proportion notable. L'épithélium rénal fonctionne pour la glycérine introduite dans le sang comme il le fait pour l'urée. — *C. r.*, 1903, 137, 70-73; [6/7*]. (*A. Granger.*)

J.-E. Abelous et **H. Ribaut**, *Sur la production d'hydrogène sulfuré par les extraits d'organes et les matières albuminoïdes en général.* Les matières albuminoïdes possèdent à des degrés divers le pouvoir de dégager H^2S quand on les chauffe seules ou en présence de S. La production de H^2S par les extraits d'organes seuls ou additionnés de S ne saurait être considérée comme un phénomène de nature diastasique. — *C. r.*, 1903, 137, 95-96 ; [6/7*]. (*A. Granger.*)

J.-E. Abelous et **H. Ribaut**, *Influence de la température sur la production d'hydrogène sulfuré par les matières albuminoïdes, les extraits d'organes animaux et les extraits de levure de bière, en présence du soufre.* La production de H^2S croît avec la t., fait contraire à l'hypothèse d'un ferment sol. hydrogénant S. Le philothion et l'hydrogénase n'existent pas. — *C. r.*, 1903, 137, 268-270 ; [27/7*]. (*A. Granger.*)

Fonzes-Diacon et **Carquet**, *Sur la toxicité du nitroprussiate de soude.* Ce sel cause la mort d'un lapin à la dose de 0gr.,25 par kilog. d'animal; il est fermentescible. Le ferment lactique, la levure de bière libèrent CAzH. Cependant l'empoisonnement n'a pas les caractères de celui que produit CAzH; le nitroprussiate de Na semble plutôt agir comme poison tétanique. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 638-639 ; 5/7. (*A. Granger.*)

A. Chassevent et **M. Garnier**, *Toxicité du benzène et de quelques hydrocarbures aromatiques homologues.* Etudiant comparativement la toxicité du benzène et de ses homologues en injections intrapéritonéales chez le cobaye, les aut. remarquent que le toluène, l'éthylbenzène, sont plus toxiques que le benzène ; le cumène l'est moins. Plus le poids moléculaire du radical gras substitué est élevé, plus la toxicité est diminuée. A poids moléc. égal, le dérivé monosubstitué est le plus toxique : lorsqu'il y a le même nombre de substitutions dans le noyau, c'est le dérivé ortho qui semble doué de la toxicité la moins considérable. — *C. r. Soc. Biol.*, 1903, 1255-57 ; [6/11*]. (*H. Leroux.*)

Victor Henri et **A. Mayer**. *Action des radiations du radium sur les globules rouges. Modification des échanges osmotiques.* En ce qui concerne les échanges osmotiques, les globules rouges du sang, soumis à l'action des rayons du radium, se comportent autrement que les globules normaux. Ils abandonnent de l'hémoglobine et des sels à des sol. osmotiques qui laissent intacts les globules normaux. Ils abandonnent plus d'hémoglobine et de sels que les globules normaux aux sol. hypotoniques. — *C. r. Soc. Biol.*, 1903, 1414-16 ; [27/11]. (*H. Leroux.*)

Propriétaire-Gérant: George F. JAUBERT

IMPRIMERIES CERF.

64

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

H. Moissan, *Description d'un nouvel appareil pour la préparation des gaz purs.* Le mém. est accompagné de deux fig. montrant le groupe des app. desséchants et des récipients disposés à la suite de générateurs de HI et CO^2. Le gaz traverse d'abord un cylindre de 30cc. fermé à ses deux extrémités, portant à la partie supérieure deux tubes soudés dont l'un plonge au fond et dont l'autre débouche dans l'espace annulaire. Un tube en U fait suite, de 15cc., portant sur une branche quatre boules et sur l'autre deux autres boules plus petites. Ces vases sont placés dans des vases de DEWAR refroidis de — 30° à — 200°. Le gaz est desséché par congélation de l'humidité. Pour avoir un gaz exempt d'air, on liquéfie le gaz dans un tube de quelques c. c., puis on le solidifie et on fait le vide. Il suffit de laisser le gaz se réchauffer ensuite pour avoir un dég. ; il est possible, en opérant ainsi, de séparer le gaz des impuretés gazeuses qui l'accompagnent par dist. fractionnée. L'aut. décrit les préparations exécutées avec ce dispositif de CO^2, HI, HCl, PH^3, H^2S, AzO. Ces gaz sont solidifiés respectivement avec des mél. à — 182° (O liq.), — 60°, — 150°, — 100°, — 182°. La préparation classique de AzO par Cu et $HAzO^3$ donne un mél. de Az^2O, AzO, Az. Ce dernier gaz traverse l'appareil sans se condenser; Az^2O s'est solidifié en cours de route. — *C. r.*, **1903**, **137**, 363-369; [10/8*]. Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

H. Vigreux, *Nouveau laveur et nouveau tube de sûreté.* Le mém., accompagné d'une fig. explicative, décrit un appareil vertical composé d'un tube vertical par le fond duquel arrive le tube abducteur qui le traverse jusqu'en haut. Au bas de ce tube se trouve un tube latéral renflé terminé par un tube ordinaire. Dans quelque sens qu'ait lieu la pression, le liq. est refoulé dans des parties assez larges pour que le gaz puisse traverser le liq. sans le refouler dans les tubes d'arrivée ou de sortie. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 841-843 ; 5/8. Paris. Lab. chim. org., Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

Ernst Erdmann, *Production d'un très bon vide pour la distillation.* Avec les meilleures trompes à eau on n'obt. guère en été qu'un vide de 15mm., en hiver de 8mm.. On ne dépasse pas de beaucoup ces limites grâce à la tension de la vapeur d'eau et grâce aussi à l'air dissous dans cette eau. La trompe à mercure n'est pas très pratique, parce que trop lente à faire un bon vide. La nouvelle méthode proposée par l'aut. est analogue à celle décrite par FISCHER et HARRIES (*B.*, **35**, 2158), mais elle a l'avantage d'être applicable à moins de frais. Elle est basée sur cette observation que la tension de CO^2 à la température de l'air liquide est inférieure à 0,03mm. de Hg. — Voyez fig. sur l'original. — On fait le vide au moyen d'une trompe à eau ordinaire, laisse rentrer CO^2 sec, refait le vide et recommence 3 fois cette opération pour laisser finalement l'appareil rempli de CO^2 pur. Ces opérations pour un appareil de 1500cc. ne durent que de 14' à 18'. On chasse à nouveau CO^2 à la trompe à eau jusqu'à avoir un vide de 25mm.. Lorsqu'on refroidit alors avec de l'air liq. en plongeant le petit ballon dans un récipient de WEINHOLD, la pression descend à 0,2 ou 0,5mm.. L'aut. cite quelques distillations opérées avec son nouveau dispositif. La plus faible pression qu'il ait pu obtenir a été de 0,026mm.. — *B.*, **1903**, **36**, 3456-3461 ; [5/10]. Lab. angew. Chem. Halle a. S. (*G. Laloue.*)

K. Friedrich, *Modèle de four à gaz pour laboratoire.* Ce four permet de produire des temp. allant jusqu'à 1600° et de se placer dans des cond. analogues à celles de la prat. industrielle ; il peut être employé comme four à moufle ou four à vent avec de petites modifications. — *Z. angew. Ch.*, **1903**, **16**, 857-860 ; 8/9, et 1077-1079 ; 10/11. (*E. Campagne.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

F. Emich, *Sur la détermination des densités de vapeurs à haute température* (I). [Le procédé de BUNSEN pour la détermination des densités des gaz par la mesure des temps qu'emploient des volumes de gaz égaux pour s'écouler d'une mince ouverture est théoriquement utilisable à toute température, même inconnue (à condition qu'elle reste constante dans toute l'expérience), puisque la t. n'entre pas dans l'équation $d^1/d^2 = z_1^2/z_2^2$, où *d* est la densité et *z* le temps d'écoulement.

Pour vérifier s'il en est bien ainsi, l'aut. a entrepris des essais avec des tubes de différ. substances (porcelaine, Pt, Ir) à des t. dont la plupart étaient encore mesurables par un pyromètre LE CHATELIER. Il a constaté que le quotient ci-dessus n'était pas absolument constant, mais que les variations n'étaient pas grandes et à peu près régulières. Il paraît possible de poursuivre les essais jusqu'à 2000° C. et même au-dessus ; c'est ce que l'aut. se propose de faire. — *M.*, **1903**, **24**, n° 9, 747-64 ; Novembre. Graz, Lab. für allg. Chemie an der k. k. techn. Hochschule. (*L.*)

L. Rügheimer, *Détermination du poids moléculaire des chlorures métalliques.* L'aut. doit publier ailleurs un mémoire plus détaillé sur cette question. Sa méth. est basée sur la loi de Raoult; il indique quelques modifications apportées dans la partie expérimentale, notamment dans la façon de mesurer les températures au moyen d'un thermomètre à air dont la construct. est basée sur le principe de Jolly. — *B.*, 1903, 36, 3030-3033; [12/8]. Chem. Inst. Univ. Kiel. (*G. Laloue.*)

Th. Rotarski, *Sur les soi-disant cristaux liquides.* Mémoire devant paraître aussi dans les Ж. — *B.*, 1903, 36, 3158-3163; [6/9]. Med. Frauen Inst. Petersbourg. (*G. Laloue.*)

Nic. Schilow, *Contribution à la cinétique de la marche des oxydations au moyen du permanganate.* Mémoire de physicochimie pour lequel nous renvoyons à l'original. — *B.*, 1903, 36, 2735-2751; [19/7]. Leipzig. (*G. Laloue.*)

E. Mohr, *La théorie de l'atome de carbone asymétrique.* On sait que le principe de Le Bel-van't Hoff conduit, dans certains cas, à des conclusions (inosite active) qui ne sont pas tout à fait d'accord avec les faits. Le but de l'aut. est de faire disparaître cette contradiction en complétant la théorie du carbone asymétrique par la considération de l'asymétrie de la molécule due à Pasteur. Ce qu'on perd ainsi en simplicité, on le gagne en précision. — *J. pr.*, 1903, [2], 68, n° 8, 369-84; 8/10. (*L.*)

J.-B. Cohen et **S.-H. Briggs**, *Pouvoirs rotatoires des éthers menthyliques des acides chlorobenzoïques isomériques.* Préparation des éthers menthyliques des acides mono et di-chlorobenzoïques et examen de leurs pouvoirs rotatoires moléculaires. — *Proc.*, 1903, 19, 207, 14/11; et *Soc.*, 1903, 87, 1215-1216; Novembre. Leeds, Yorkshire College. (*Ed. Salles.*)

J. Mac Rae, *Pouvoir rotatoire de la maldiamide, de la maldi-n-propylamide et de la maldibenzylamide.* Le résultat de l'introduction de groupes benzyle dans la maldiamide, au point de vue des effets produits sur le pouvoir rotatoire, est semblable à ceux produits par l'introduction d'autres groupes gras alkylés, mais diffère de celui apporté par le remplacement de l'hydrogène des groupes aminés par des radicaux aryle. — *Proc.*, 1903, 19, 230-231; 14/11, et *Soc.*, 1903, 83, 1324-1327; Décembre. Glascow, Queen's Margaret College. (*Ed. Salles.*)

P.-F. Frankland et **A. Slator**, *Influence de la substitution de différents corps sur l'activité optique de la tartramide.* Dans ce travail, on a décrit dix-sept dérivés de la tartramide; tous sont dextrogyres: la rotation moléculaire est considérablement augmentée par l'introduction des groupes méthyle, éthyle et benzyle, mais l'augmentation est bien plus grande par les radicaux aromatiques, et le résultat le plus élevé a été obtenu dans le cas de la β-naphtylamide. — *Proc.*, 1903, 83, 229, 14/11, et *Soc.*, 1903, 83, 1349-1365; Décembre. Birmingham, University. (*Ed. Salles.*)

P.-F. Frankland et **E. Ormerod**, *Influence des radicaux cycliques sur l'activité optique: tartramide-ar et ac-tétrahydro-β-naphtylamides, furfurylamide et pipéridide.* Description et préparation de ces corps. La furfurylamide a un pouvoir rotatoire moléculaire du même ordre que celui de la benzylamide. — *Proc.*, 1903, 19, 230; 14/11, et *Soc.*, 1903, 83, 1342-1348; Décembre. Birmingham, University. (*Ed. Salles.*)

E. Wickersheimer, *Nouvelles lois de tonométrie qu'on peut déduire des expériences de* Raoult. 1° Les dépenses de chaleur nécessaires pour séparer d'une dissolution une même fraction du dissolvant à l'état solide ou à l'état de vapeur sont dans le rapport du carré des t. abs. de congélation et d'éb. 2° Quelle que soit la substance fixe (non électrolyte) dissoute dans un dissolvant donné, la densité de la vapeur saturée de dissolution est constante, c'est-à-dire indépendante de la nature et du poids de la substance dissoute, lorsque la dissolution est étendue. — *C. r.*, 1903, 137, 319-322; [3/8*]. (*A. Granger.*)

D.-P. Konovalof, *Sur la corrélation entre l'effet thermique de la dissolution et la densité de vapeur.* L'aut. a étudié le mélange d'ac. dichloracétique et d'éther et le mélange d'aniline et d'amylène; dans le premier, la tension de l'éther est fortement abaissée; dans le second, celle de l'amylène est plus grande que ne le veut la loi de Raoult. Dans le premier cas, il y a dég. de chaleur lors du mélange; dans le second, il y a absorption; dans les deux cas, l'effet thermique avec son signe croît presque symétriquement en même temps que l'excès de l'un ou de l'autre des composants du mélange. Les sol. aqueuses se comportent autrement; elles présentent une asymétrie dynamique; ainsi, dans la dissol. de l'ac. butyrique dans l'eau, on observe un dég. de chaleur pour un grand excès d'eau, et une absorption pour un excès d'acide. La condition essentielle de cette dissymétrie, c'est l'inégalité des vol. moléc. des composants; ce vol. est beaucoup plus petit pour l'eau que pour la plupart des autres liquides. — Ж., 1903, 35, 425. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

E.-P. Perman, *Tension de vapeur des solutions aqueuses d'ammoniaque* (II). Les expériences ont eu lieu entre 0° et 80°, les conc. variant de 0 à 22°,5 °/₀ d'ammoniaque. Les résultats indiquent que la somme des pressions partielles était égale à la pression totale trouvée par la méthode statique. La relation entre les pressions partielles et la conc. de la sol. était bien celle trouvée pour les mélanges binaires des liquides par Duhem et d'autres. — *Proc.*, 1903, 19, 204; 14/11, et *Soc.*, 1903, 83, 1168-1183; Novembre. Leipzig, Phys. chemisches Institut. (*Ed. Salles.*)

A. Bouzat, *Courbes de sublimation.* — *C. r.*, 1903, 137, 175-176; [20/7*]. (*A. Granger.*)

D. Gernez, *Sur une combinaison de deux corps qui, par élévation de la température, s'unissent,*

puis se separent au-dessus de — *79°*. Si l'on plonge dans l'air liquide un tube contenant une solution acétonique de HgI^2, il y a solidification de la masse. En sortant le tube de l'air liquide, on voit d'abord s'opérer la fusion du solide qui le remplissait et tout devient liquide. La t. continuant à s'élever, on voit tout à coup se produire une solidification de couleur orangée. Cette matière disparaît lentement à — 79° et même au-dessous. — *C. r.*, 1903, 137, 255-257; [27/7*]. Paris, Ec. Normale. (*A. Granger.*)

D. Tommasi, *Sur la loi des constantes thermiques et la chaleur de formation des composés du baryum.* — *Bl.*, 1903, [3], 29, 858-859; 5/9. (*A. Granger.*)

Chrétien et **Guinchant**, *Chaleur de neutralisation de l'acide ferrocyanhydrique; chaleur de formation de ses combinaisons avec l'éther et l'acétone.* Pour la chaleur de neutralisation de 1^mol. par 4^mol. de KOH, les aut. donnent 57^Cal.,9 à 12°. La combinaison avec l'éther dégage 11^Cal. par mol. pour l'éther en vapeur et l'ac. solide. Dans les mêmes conditions, on trouve pour la fixation de 2^mol. d'acétone 9^Cal.,7. — *C. r.*, 1903, 137, 65-68; [6/7*]. (*A. Granger.*)

Jules Schmidlin, *Recherches thermochimiques sur les matières colorantes. La rosaniline et la pararosaniline.* La dissolution de la base de la rosaniline dans l'ac. acét. donne lieu à deux phénomènes thermiques: le premier résultant de la neutralisation et positif, le second négatif et provenant d'une déshydratation. On observe la même allure du phénomène en deux phases, qui sont positives, avec les ac. minéraux: HCl, H^2SO^4. Il se passe deux réactions superposées. Les mêmes observations s'appliquent à la pararosaniline. Le mém. est accompagné de tableaux donnant les résultats expérimentaux. — *C. r.*, 1903, 137, 331-334; [3/8*]. (*A. Granger.*)

G. Scobai, *Etudes expérimentales sur la constance des forces électromotrices de quelques oxydants puissants.* L'aut. a recherché surtout dans quelle mesure on peut établir des valeurs constantes et caractéristiques pour la force électromotrice de certains oxydants MnO^2, $KMnO^4$, CrO^3, $Na^2S^2O^8$ en sol. d'acidité variable. D'après l'aut. lui-même on peut résumer comme suit les résultats obtenus: en général la f. e. est indépendante du temps une fois qu'elle a pris sa valeur normale; quand on remplace une électrode par une autre semblable, on revient parfois plus vite à l'équilibre primitif qu'on ne l'avait atteint la première fois. En général, la f. e., à part quelques exceptions, est indépendante de la nature matérielle de l'électrode de platine, qu'elle soit platinée, calcinée, ou non, etc.; quand on agite, dans le cas de CrO^3, les valeurs du potentiel oscillent un peu, mais reviennent vite à leur valeur primitive. Les] valeurs des f. e. sont en général constantes, par conséquent, et on peut les reprodurie à volonté, comme des valeurs caractéristiques. — *Z. f. Electroch.*, 1903, 9, 879-887; 5/11: [18/9]. Leipzig, Physik.-Chemisches Institut. (*O. Dony.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

A. de Schulten, *Sur un procédé de cristallisation de corps peu solubles.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1903, 3, 459. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 726-728; 20/7. (*A. Granger.*)

Otto Ruff et **Emil Geisel**, *Essai de préparation du fluorure d'azote.* Moissan n'est pas arrivé à préparer ce composé ni en faisant jaillir l'étincelle électr. dans un mél. de F et de Az, ni en décomp. AzH^3 à l'aide de F. — Warren au contraire (*Ch. N.*, 55, 289) croyait avoir obtenu ce fluorure en électrolysant une solut. aq. de $FAzH^4$. Les aut. ont vérifié ce dernier mode de formation et arrivent à conclure que Warren n'a pas obtenu de fluorure d'Az et que l'affinité entre Az et F est extrêmement petite. — *B.*, 1903, 36, 2677-2681; [20/7]. I. Chem. Lab. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Launcelot W. Andrews, *Une nouvelle méthode pour la préparation de l'iode pur.* La réaction entre le pyrochromate de K et l'iodure de K: $5K^2Cr^2O^7 + 6KI = 8K^2CrO^4 + Cr^2O^3 + 6I$ semble offrir une méthode simple pour purifier l'iode. Une expérience préliminaire a montré qu'en fondant ces deux sels, on obtient pratiquement l'iode total à l'état libre. Un mélange de KBr et de pyrochromate donne par fusion une trace de brome libre; mais, quand on ajoute un peu de chromate neutre, il ne se dégage aucune trace de brome libre. Si donc de l'iodure de K et du pyrochromate sont mélangés, ce dernier étant en excès, on obtiendra un produit exempt de brome et de chlore. La méthode consiste à pulvériser l'iodure de potassium avec 1,4 de son poids de pyrochromate de potassium, chaque sel ayant été fondu séparément pour assurer sa parfaite dessiccation. On introduit le mélange dans un large tube fermé à un bout et on chauffe à environ 200° dans un courant d'air pour enlever le peu d'humidité que les corps auraient pu prendre pendant la pulvérisation. Ensuite on chauffe graduellement et on recueille l'iode qui vient se sublimer dans la partie supérieure du tube. — *Am.*, 1903, 30, n° 5, 428-429; Novembre. (*E. Theulier.*)

E. Goldstein, *Sur la formation de l'ozone.* — *B.*, 1903, 36, 3042-3046; [10/8]. Phys. Lab. Sternwarte. Berlin. (*G. Laloue.*)

H. Moissan, *Sur la température d'inflammation et sur la combustion lente du soufre dans l'oxygène et dans l'air.* La t. d'inflammation de S est de 282° dans O et de 363° dans l'air sous 760^mm. Avant l'inflammation, une combinaison lente a déjà lieu; à 100° il se forme lentement SO^2. — *C. r.*, 1903, 137, 547-553; [12/10*]. Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

R. von Hasslinger, *Sur la présence de fer dans le soufre.* L'aut. a constaté que toutes les espèces de soufre du commerce, aussi bien celles qui ont été purifiées par distill. ou cristall. que le

soufre naturel, séparent par fusion un corps noir constitué par du fer et du carbone. Il est insol. dans le S et dans tous les dissolvants du S. Il n'est pas identique avec les prod. désignés sous le nom de *soufre noir,* ni avec le principe colorant de l'outre-mer. Ce corps noir est un prod. de décomp. d'une comb. du fer volatile existant dans le S. Dans du S absolum. pur, on peut réintroduire cette comb. du fer en distillant le S en présence de Fe et d'hydrocarbures. On peut obt. du S absolum. exempt de Fe par l'oxydation soignée de H^2S. — *M.*, 1903, 24, n° 9, 729-36; Novembre. Prague, Chem. Lab. der k. k. deutschen Univ. (*L.*)

A. Trillat, *Oxydation de l'ammoniaque et des amines par action catalytique.* L'action de la spirale de Pt incandescente, employée dans d'autres expériences par l'aut., est très puissante sur AzH^3 comme on le sait. Avec les amines grasses, on a des produits résultant de l'oxydation de AzH^3 et des alcools. Avec des amines aromatiques, l'oxydation se porte de préférence sur les chaînes latérales contenant des groupes alkylés, qui sont d'abord transformés en aldéhydes qui se condensent ensuite. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 873-876; 3/9. (*A. Granger.*)

A. Barillé, *De l'action de l'acide carbonique sous pression sur les phosphates métalliques.* En présence de H^2O, les phosphates tribasiques K, Na, AzH^4, Ca, Ba, Mg se combinent avec CO^2 en donnant naissance à un phosphate bibasique et à un bicarbonate; ces résultats ne sont obtenus qu'après évaporation de la dissolution car, avant cette dissociation finale, la liqueur renferme un composé intermédiaire, un carbonophosphate tribasique $(PO^4M'^2H)^2 2CO^2, 2(CO^3HM')$. Avec les autres phosphates, bibasiques ou tribasiques, on n'observe qu'une dissolution sans transformation. En faisant l'expérience avec les phosphates bibasiques des métaux dont les phosphates tribasiques réagissent, il y a une autre réact.; il se formerait un autre carbonophosphate, bibasique cette fois : $(PO^4HM''^2)^2 2CO^2$. — *C. r.*, 1903, 137, 566-568; [12/10*]. (*A. Granger.*)

H. Moissan, *Action d'une trace d'eau sur la décomposition des hydrures alcalins par l'acétylène.* CO^2 absolument sec n'agit pas sur les hydrures : mais, s'il renferme une petite quantité de vapeur d'eau, comme celle qui correspond à la tension de la vapeur d'H^2O à 75°, la combinaison a lieu de suite avec production d'un formiate. C^2H^2 sec n'agit sur les hydrures qu'à partir de + 42°; la réact. est violente, il y a mise en liberté de carbone. En opérant en tube scellé renfermant C^2H^2 et l'hydrure, avec une ampoule contenant quelques mgr. C^2H^2 et Ag, qui n'agit que par son poids, la réact. est autre. En refroidissant à — 60° et cassant l'ampoule, on voit se produire une réact. qui met du C en liberté. — *C. r.*, 1903, 137, 463-466; 14/9. Paris. Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

A. Seyewetz et **P. Trawitz**, *Action du persulfate d'ammoniaque sur les oxydes métalliques.* Mém. paru au *C. r.*, analysé *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 868-873 ; 5/9. (*A. Granger.*)

C.-H. Mathewson et **H.-L. Wells**, *Sur les iodocyanures de potassium et de césium.* L'iodocyanure de potassium fut préparé en dissolvant des proportions variées d'iode dans des sol. conc. de cyanure de K et aussi en ajoutant de grandes quantités d'iodure de K et d'iode aux mêmes sol.; on obtient de petites aig. incolores, très instables, donnant de l'iodure de cyanogène à l'air; la formule correspond à $KI.4CAzI.H^2O$. L'iodocyanure de césium $Cs^2I.2ICAz$ forme des lamelles orthorhombiques, légèr. sol. dans l'eau; il est plus stable que le sel de K, mais il donne encore une odeur d'iodure de cyanogène. Il fut préparé en dissolvant de l'iode dans une sol. de cyanure de césium, mais de préférence en dissolvant de l'iodure de césium et de l'iodure de cyanogène dans l'eau chaude et refroidissant. Du triiodure de césium se dépose après l'iodocyanure. En variant les conditions de formation on n'obtient qu'un seul composé. — *Am.*, 1903, 30, n° 5, 430-432: Novembre (*E. Theulier.*)

P. Lebeau, *Sur la décomposition du carbonate de lithium par la chaleur.* Mém. paru aux *C. r.*, 1903, 136; analysé *Rép.*, 1903, 3, 366. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 795-797; 5/8. (*A. Granger.*)

G. Baborowsky, *Sur le suboxyde de magnésium.* D'après CHRISTOMANOS (*B.*, 36, 2076), en refroidissant brusquement une flamme de Mg, on obt. un dépôt gris contenant 69,05 °/o de Mg et 30,95 °/o de O, c'est-à-dire qu'il est composé par un oxyde de form. Mg^3O^5 ou Mg^3O^2. L'aut. montre qu'une anode de Mg se dissout de telle sorte que la valeur apparente corresp. à un oxyde de même formule, mais il pense que cet oxyde constitue bien un produit unique et non un mélange de Mg + MgO. comme l'admet CHRISTOMANOS pour le produit, sans doute identique, examiné par lui. — *B.*, 1903, 36, 2719-2720; [22/7]. Phys. Chem. Lab. Leipzig. (*G. Laloue.*)

Carl Renz, *Sur la solubilité des hydroxydes de l'aluminium, du béryllium et de l'indium dans l'ammoniaque et dans les bases aminées.* On sait que pour ppter complètement l'hydroxyde d'Al en traitant les sels d'Al par AzH^3, il convient d'opérer en présence de chlorhydrate d'Am, faute de quoi il y a dissolut. d'un peu de $Al(OH)^3$ par l'AzH^3. Cependant, $Al(OH)^3$ ppté et lavé est complètement insol. dans AzH^3. On peut ppter $Al(OH)^3$ des sol. aq. d'aluminates au moyen de AzH^4Cl, mais non au moyen de AzH^3; si, au préalable, on ajoute beaucoup d'AzH^3 à la sol., AzH^4Cl ne ppte plus rien. — Lorsqu'on ppte une solut. ammoniacale d'aluminate de baryte au moyen de la quantité théorique de sulfate d'Am, et que l'on élimine le SO^4Ba par filtration, il y a format. d'une *modification de* $Al(OH)^3$ *soluble dans* AzH^3. La solut. claire, en effet, contient alors par 50cc. environ 0,1gr. de Al^2O^3 et laisse comme résidu de l'évaporat. de l'hydroxyde sous forme d'une masse bl. plus diffic. sol. dans les ac. dilués que le $Al(OH)^3$ ordinaire; le $Al(OH)^3$ est fac. sol. dans les méthyléthyl, diméthyl et diéthylamine, même en présence de pet. quant. des chlorhydr. de ces bases. Cet hydroxyde est ppté de ses sol. dans la méthylamine lorsqu'on les addit. d'acides. — *L'hydroxyde de béryllium* est au cont. absol. insol. dans AzH^3 et les amines. — *L'hydroxyde d'indium*, comme solubilité, dif-

fère de $Al(OH)^3$ et se rapproche de $Fe(OH)^3$. — *B.*, **1903, 36**, 2751-2755; [27/7]. Chem. Inst. Univ. Breslau. (*G. Laloue.*)

E. Baud, *Sur une combinaison du sulfate d'aluminium avec l'acide sulfurique*. En chauffant du $Al^2(SO^4)^3$ hydraté dans H^2SO^4 à 75 %, il se forme un dépôt cristallin. Essoré, comprimé entre des plaques poreuses, lavé à l'acétone, puis à l'éther anhydre, ce corps forme une poudre crist. bien blanche, répondant à la composition Al^2O^3, $4SO^3$, $4H^2O$. Ce corps est lentement sol. dans H^2O froide; à chaud, il se dissout plus rapid. Par suite de l'impossibilité d'une mesure thermique exacte, l'aut. n'a pu déterminer s'il s'agit d'une juxtaposition de 1 mol. de H^2SO^4 avec 1 mol. de $Al^2(SO^4)^3$ ou d'une modification moléculaire. — *C. r.*, **1903, 137**, 492-494; [28/9*]. (*A. Granger.*)

Anton Waegner, *Sur les spectres d'absorption des solutions de sels de didyme contenant de l'acide phosphorique, et sur l'orthophosphate de didyme*. Les spectres d'absorption d'une sol. de chlorure de didyme ou de cette solut. additionnée de 80 % de PO^4H^3(D. = 1,2) sont très différents ainsi qu'on pourra s'en rendre compte sur l'original. Si, dans une telle solut., on fait passer un courant de vapeur d'eau, le phosphate se ppte sous forme d'une poudre crist. qui, après calcinat. est à peu près bl. Ce phosphate, dans la lumière réfléchie, possède le spectre d'absorption caractéristique de tous les composés du didyme; c'est l'orthophosphate; il est partiellement sol. dans SO^4H^2 et lorsqu'on chasse ce dernier acide par évaporat. on obt. un résidu constitué par du sulfate et du métaphosphate de didyme. — *B.*, **1903, 36**, 3055-3058; [15/8]. Vienne. (*G. Laloue.*)

Emile Baur, *Encore sur l'autoxydation des sels cériques*. ENGLER a observé la fixation d'un seul atome d'O pour 1 at. de cérium. L'aut., au contraire, avait trouvé le rapport 1 pour 1 1/2; il vient de refaire des essais en vue de cette détermination, et il est de nouveau arrivé aux mêmes résultats que jadis. — *B.*, **1903, 36**, 3038-3041; [15/8]. (*G. Laloue.*)

B.-L. Hartwell, *Manière dont se comportent le cérium, le lanthane, le néodyme, le praséodyme, le thorium et le zirconium vis-à-vis des bases organiques*. Les bases suivantes ne pptent les sels d'aucun des métaux ci-dessus : benzylaniline, o-,m-, p-nitraniline, o-chloraniline, pipérine, succinimide, etc. Les bases suivantes, au contraire, les pptent tous : allylamine, bornylamine, di-méthyl-, -éthyl-, -propyl-, -amyl-, -benzyl-amine, méthyl-, éthyl-, propyl-, isobutyl-, n-butyl-, amyl, hexyl-, heptylamine-, tri-méthyl-, -éthyl-, -propyl-amine, éthylènediamine, propylènediamine, etc. Les bases suivantes précipitent seulement le thorium et le zirconium : benzidine, m- et p-bromaniline, isoquinoline, α-picoline, p-toluidine, tribenzylamine. Enfin, on peut séparer le thorium du zirconium par la m-chloraniline ou l'hexaméthylènetétramine, qui pptent l'un et pas l'autre. — *Am. Soc.*, **1903, 25**, n° 11, 1128-36; Novembre. John Harrison Lab. of Chem., Univ. of Pennsylvania. (*L.*)

P. Mélikof et **P. Kazanetsky**, *Sur l'acide hyperniobique*. Soumettant à la dialyse une sol. de l'hyperniobate $K^4Nb^2O^{11} + 3H^2O$ décomp. par SO^4H^2, on obtient de l'ac. hyperniobique colloïdal la sol. est jaune à la lumière réfléchie et laiteuse à la lumière transmise. Les électrolytes, acides minéraux, alcalis, $BaCl^2$, NaCl, etc. la coagulent immédiatement; les électrolytes faibles, p. ex. l'ac. acétique, la coagulent lentement; les sol. conc. se coagulent d'elles-mêmes, d'autant plus rapidement qu'elles sont plus conc. La comp. de l'acide colloïdal est voisine de $HNbO^4 + nH^2O$. — On obtient ce corps en sol. plus conc. en traitant l'hydrate d'ac. niobique par un excès de H^2O^2 et dialysant. — L'ac. hyperniobique perd O peu à peu; avec HCl, il donne Cl; avec SO^4H^2, il ne fournit pas de H^2O^2. — Ж., **1903, 35**, 457. Odessa, Université. (*Corvisy.*)

Henri Moissan et **A. Kouznetzow**, *Sur un carbure double de chrome et de tungstène*. En préparant au four électrique des alliages de Cr et Tu, par réduction d'un mél. des oxydes, on s'aperçoit que les alliages ne renfermant que 20 à 36 % de Tu sont assez facil. attaquables par HCl conc. Si l'on n'a pas employé un trop grand excès de C, on a un résidu crist. de $Tu^2C.3Cr^3C^2$. On arrive au même composé en fondant, au four électrique, un mél. de Cr et de Tu avec un peu de C et une grande quantité de Cu. Le culot obtenu dans ce dernier cas est traité par $HAzO^3$ au lieu de HCl. Ce carbure est en grains cristallins ($D^{22} = 8{,}41$), durs, rayant le quartz et la topaze. Attaquable par Cl, Br, $KOH + KAzO^3$, il résiste à l'action des ac. et de l'eau régale, même du mél. de HFl et $HAzO^3$. — *C. r.*, **1903, 137**, 292-295; [3/8*]. Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

P. Lebeau et **J. Figuieras**, *Sur les siliciures de chrome*. Mém. paru aux *C. r.*, **1903, 136**, 1329; analysé *Rép.*, **1903, 3**, 366. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 799-801; 5/8. (*A. Granger.*)

Rich. Escales et **H. Ehrensperger**, *Sur l'acide tétrarhodanate-diamine-diaquochromique*. Cet ac., dont dérive le sel de REINECKE, $[Cr(AzH^3)^2(SCAz)^4]AzH^4$, a été peu étudié jusqu'ici. Les aut. ont constaté qu'il perdait de l'eau à l'air en changeant sa couleur violette pour une coul. blanchâtre, effet qu'on ne peut reprod. par élévation de t. En le recristallisant dans l'eau, on constate la séparat. de paillettes rouges de form. $Cr(AzH^3)^2(SCAz)^4H.2H^2O$. L'ac. est fac. sol. dans l'eau, l'alc. et l'acétone. — *B.*, **1903, 36**, 2681-2686; [24/4]. (*G. Laloue.*)

A. Colani, *Sur quelques combinaisons binaires de l'uranium*. L'auteur prend U = 120 dans ses formules. H^2S passant sur UCl^3.NaCl chauffé de 500° à 600° se transforme en US crist. Comme ce corps au rouge déc. H^2O, il est plus avantageux, par suite de la difficulté de sécher H^2S, d'employer un courant de H entraînant de la vapeur de S. On peut encore préparer US en chauffant le chlorure double avec des sulfures de Na, Mg, Al, Sb dans une atmosphère d'H. Le séléniure peut s'obtenir comme le sulfure; à 1000°, avec un courant rapide de H, il se forme un autre séléniure U^4Se^3. En fondant UCl^3, NaCl avec du Na^2Te à 1000° dans H on a U^4Te^3. U^3Az^4 se forme fac. en chauffant au rouge UCl^3, NaCl dans AzH^3. En fondant UCl^3, NaCl avec du phosphure d'Al dans H on a U^3P^4; par

double échange avec NaAs, il se produit U^3As^4. La fusion de UCl^4, NaCl avec Al et Sb donne un alliage blanc. — *C. r.*, 1903, 137, 382-383; [3/8*]. Paris, Lab. recherches chim., Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

Hanriot, *Sur l'argent colloïdal.* Mém. réunissant les résultats de trois notes parues aux *C. r.*, 1903, 136, 680 et 1448 et 137, 122; analysées *Rép.*, 1903, 3, 244 et 462 et 1904. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 814-822, 5/8. Paris, Fac. de médecine. (*A. Granger.*)

H. Euler, *Sur des ions argentiques complexes.* — *B.*, 1903, 36, 2878-2885; [27/7]. Högskola de Stockholm. (*G. Laloue.*)

G. Urbain et **H. Lacombe**, *Sur une série de composés du bismuth.* En dissolvant à chaud' dans le moins possible d'$HAzO^3$ (D. = 1,3), les azotates de Mg, Zn, Ni, Co ou Mn avec de l'azotate de Bi, dans le rapport de 3 mol. à 2 mol., on obtient par refroid. des sels du type $3M''(AzO^3)^2$, $2Bi(AzO^3)^3$, $21H^2O$. Ces sels correspondent aux azotates doubles que forment les métaux des terres rares avec Bi. — *C. r.*, 1903, 137, 568-569; [12/10*]. (*A. Granger.*)

W. Marckwald, *Sur le constituant radioactif du bismuth de la pechbblende du Joachimsthal.* (III). Le mémoire est divisé en 2 chapitres: 1° *Sur le radiotellure.* De 6kg. d'oxychlorure de Bi, l'aut. a isolé 1,5gr. de radiotellure, souillé par une grande proportion de Te ord. L'aut. indique le moyen de purifier ce prod. brut; on isole la mat. active à l'état de chlorure. 2° *Sur le polonium.* Les nouvelles observat. de Mme Curie ont confirmé l'hypothèse émise par l'aut., que le polonium et le radiotellure ne sont pas identiques. L'aut. fait remarquer aussi qu'à l'encontre d'une conception de Giesel, le tellure possédant la *radioactivité induite* est complètement différent du radiotellure. — *B.*, 1903, 36, 2662-2667; [13/7]. II. Chem. Unters. Lab. Berlin. (*G. Laloue.*)

P. Pfeiffer et **R. Lehnardt**, *Sur des combinaisons monométhyliques de l'étain.* Ce mémoire fait suite à celui paru récemment dans les *B.*, 36, 1054. Lorsqu'on fait passer un courant de HCl sec sur de l'*ac. méthylstannonique*, $CH^3.SnO.OH$, la t. s'élève à 50° et il y a format. de *chlorure monométhylique d'étain*, $CH^3.SnCl^3$, crist. dans la ligroïne en prismes transp. fumant à l'air et très déliquesc., F. 53°; par addit. de HI à la sol. aq. il se ppte l'iodure $CH^3.SnI^3$, de F. 86°,5. On peut préparer un *sulfate basique*, $CH^3.Sn(OH).SO^4 + x\ H^2O$, en chauff. l'ac. $CH^3.SnO.OH$ avec SO^4H^2 dilué; poudre crist. peu sol. dans H^2O; insol. dans l'alcool. Le *sulfure monométhylique d'Sn*, $(CH^3.Sn)^2S^3$, s'obt. en saturant par H^2S une solut. aq. de l'iodure ci-dessus, additionnée de quelques gouttes de HCl; ppté bl. insol. Sur l'original on trouvera un tableau indiquant les F de nombreux dérivés analogues et montrant que les F augmentent chez les comb. tétra et trihalogénées en allant du chlorure à l'iodure et qu'au contraire les F diminuent du chlorure à l'iodure chez les comb. dihalogénées. — *B.*, 1903, 36, 3027-3030; [10/8]. Chem. Univ. Lab. Zürich. (*G. Laloue.*)

V. Lenher, *Le fluorure d'or.* L'aut. a cherché à préparer le fluorure d'or en faisant réagir HF conc. à froid ou à chaud sur l'oxyde d'or finement divisé; mais, même après plusieurs semaines d'ébull., il n'y a eu aucune attaque. Si l'on fait réagir le fluorure d'Ag sur le chlorure d'Au, il se ppte de l'hydrate d'or d'après l'équat.: $AuCl^3 + 3AgF + 3H^2O = 3AgCl + Au(OH)^3 + 3HF$. Le fluorure d'or, s'il se forme momentanément, est aussitôt décomposé par l'eau. Avec les solvants organiques, on n'obt. pas de meilleurs résultats. Le fluorure d'or paraît donc incapable d'exister dans les cond. ordinaires. — *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 11, 1136-38; Novembre. (*L.*)

Métallurgie

N. Speller, *Nouveau procédé d'attaque pour la métallographie.* L'aut. préconise la méthode suivante pour développer la structure des échantillons de fer et d'acier: 2 à 4cc. d'$HAzO^3$ conc. sont versés lentement dans 100cc. de glycérine et la sol. bien mélangée. Après polissage et séchage de la surface à traiter, une goutte de la liqueur est versée doucement sur le métal et répandue avec le doigt. On fait cette opération jusqu'à ce que l'attaque soit complète. En mettant l'échantillon dans une position convenable, l'opération peut être suivie au microscope et arrêtée au moment voulu par l'addition d'une goutte de glycérine caustique. L'aut. ajoute que ce procédé d'attaque réussit bien avec les aciers à taux peu élevé de C, la perlite et la structure granulaire étant bien définies, tandis que la ferrite reste inattaquée, même après 24h. d'une application continuelle de la sol. d'attaque. La composition chimique de la sol. n'est pas connue; c'est sans doute un acide de la glycérine. — *Electro-Chem. and Metallurgist*, 1903, 3, 107; Août. (*Laurent.*)

Comber, *Note sur la composition de scories anciennes.* L'aut. a étudié les scories de l'île d'Elbe et donne les résultats d'analyse de 2 échantillons. Il fait remarquer le haut °/o en fer et en P. et conclut que les Anciens triaient leur minerai avec un soin minutieux, utilisant seulement les morceaux

SiO^2	16,27	25,95	MgO	0,77	0,67
Fe^2O^3	15,23	15,86	P^2O^5	0,156	0,232
FeO	56,24	44,67	SO^3	0,072	0,120
Al^2O^3	5,81	7,31	As^2O^5	0	0
MnO	0,47	0,4	H^2O au-d. 100°.	1,7	1,8
CaO	2,37	2,0	H^2O à 100°....	0,88	0,98

de minerai apparemment les plus riches. En supposant un minerai très riche (65 à 70 °/o), on voit que la plus grande partie passait ds les scories. — *Ch. N.*, 1903, 88, 171; 2/10. (*Laurent.*)

C. Hoitsema, *Sur les alliages métalliques.* — *Handel. 9e Nederl. Nat. Geneesk. Congrès à La Haye* (Avril) 1903, 80-98. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Ch. Ed. Guillaume, *Conséquences de la théorie des aciers au nickel.* L'allure anormale de la variation du module d'élasticité, observée à la t. ordinaire dans les alliages irréversibles ou reversibles, conduit à admettre un renversement dans le sens du changement du module. On est amené à prévoir une variation positive importante du module dans le passage à t. ascendante du fer β au fer γ. Dans le fer isolé ou en dissolution dans Ni, l'état actuel dépend de la t., de la pression et du champ magnétique. Fe dilué dans Ni sera magnétique ou non magnétique en même temps que son support, c'est-à-dire prendra la t. de transformation de Ni. Les anomalies réversibles doivent être le résultat de la dissémination de Fe dans un dissolvant constitué par un métal magnétique à t. de transformation inférieure à celle de Fe. Ni est seul dans ce cas; les aciers au Ni sont seuls capables de posséder les propriétés exceptionnelles montrées à l'expérience. — *C. r.*, **1903**, **137**, 44-46 ; [6/7*.] (*A. Granger.*)

Léon Guillet, *Diagramme donnant les propriétés des aciers au nickel.* — *C. r.*, **1903**, **137**, 411-413 ; [17/8*] (*A. Granger.*)

Léon Guillet, *Sur les propriétés et la constitution des aciers au manganèse.* Il y a une grande similitude entre les aciers au Mn et les aciers au Ni. Dans les aciers suffisamment carburés (plus de 0,5 de C %), on n'observe pas de martensite pure, mais bien de la martensite et de la troostite, parfois même cette dernière seule. Les transformations obtenues par recuit, trempe, écrouissage ou refroidissement sont identiques à celles que nous avons déjà signalées pour les aciers au Ni. Les aciers peu carburés et à teneur inférieure à 4 à 5 % de Mn ne sont nullement fragiles. — *C. r.*, **1903**, **137**, 480-482 ; [21/9*]. (*A. Granger.*)

P. Lebeau, *Sur les manganèses siliciés industriels.* Dans du manganosilicium à 20 % de Si, provenant des usines de Rochefort sur Mayenne, des traitements alternés à $HAzO^3$ et à la lessive de NaOH à 10 % ont donné un résidu de siliciure en grains irréguliers et des cristaux prismatiques de $SiMn^2$. Le siliciure en grains est vraisemblablement un eutectique de Si Mn et $SiMn^2$. Avec un mél. de $HAzO^3$ et HFl, on a isolé du siliciure de C. Du manganèse commercial, préparé par le procédé Goldschmidt et contenant 25 % de Si, s'est dissous entièrement dans $HAzO^3$ étendu ; ce fait permettrait de conclure à l'absence de $SiMn^2$. Dans le Mn fondu, tenant moins de 10 % de Si, $SiMn^2$ se dissout ; il semble qu'alors $SiMn^2$ est tellement divisé que l'action de $HAzO^3$ le détruit. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 797-798 ; 5/8. (*A. Granger.*)

R. Hadfield, *Note sur les alliages de Fe, Ni, Mn.* L'aut. montre que le Mn au taux de 5 % allié à 94 % Fe et 0,45 à 0,5 % de C, donne un produit brisant ne donnant aucun allongement pratique et d'aucune valeur dans le commerce. Un alliage de Fe avec 15 % de Ni est moins brisant, mais donne seulement 3 % d'allongement avec 2,5 % de réduction de surface sous la traction de 15.000 kg. par cm^2. Par combinaison de ces 2 alliages, on obtient un métal très tenace à 14,5 % Ni, 5,04 Mn et 0,6 % C. Cet alliage donne 45 % d'allongement et 38 % de réduction de surface sous une traction de 8.000 kg. par cm^2. Il a une résistance électrique de 80 à 84 microhms, c.-à-d. 6 fois celle du fer ordinaire. Il est très dur et n'est pas travaillé facilement. — *Electro-Chemist and Metall.*, **1903**, **3**, 86-87 ; Août. (*Laurent.*)

Léo Vignon, *Influence du cuivre dans l'argenture du verre.* La présence d'une très petite quantité de Cu facilite l'opération en abaissant la t. à laquelle le miroir se forme. Au-dessus de 6 mgr. 8 par litre, la couleur du miroir ainsi que sa formation sont sujettes à des accidents : la couleur est mauvaise et la formation du dépôt peut être entravée. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 515-517 ; 5/10. (*A. Granger.*)

Matériaux de Construction, Revêtements, Masses plastiques

E. C. Clayton, *Pierres à ciment de Cambridge.* Le banc est situé au sud-ouest de Cambridge ; l'aut. en a fait des analyses et conclut en disant que les produits fournis par les usines qui les exploitent valent les ciments Portland. — *Ch. N.*, **1903**, **87**, 217 ; 8/5. (*Laurent.*)

H. Seger et **E. Cramer**, *Ciment Portland et scories de hauts fourneaux.* Dans une communication faite au 5e congrès de Chimie appliquée (*Stahl u. Eisen*, **1903**, **23**, 886), il a été prétendu que l'analyse chimique ne permet pas de différencier le ciment Portland de la scorie de hauts fourneaux. Cette assertion a déterminé les aut. à examiner le ciment Portland et la scorie de hauts fourneaux, au point de vue de leur pouvoir absorbant pour l'eau et leur solubilité dans l'eau. Les résultats de cet examen prouvent à l'évidence qu'il y a une notable différence entre les prod. en question. — *Ch. Ztg.*, **1903**, **27**, 879 ; 9/9. Berlin, Ch. Lab. f. Thonindustrie, Prof. Dr. H. Seger et E. Cramer. (*Willenz.*)

W.-F. Hillebrand, *Revue critique de la seconde série d'analyses des matières premières pour l'industrie du ciment Portland* (faites sous les auspices de la section de New-York de la Société anglaise des Industries chimiques). Mémoire très long et impossible à résumer. Les analyses ont été faites sur un plan donné par un Comité, plan qui était lui-même suggéré par les résultats d'une première série d'analyses. Les résultats de la 2e série montrent que les méthodes ne sont pas encore parfaites, et l'aut. suggère un certain nombre de modifications à y introduire. — *Am. Soc.*, **1903**, **25**, no 11, 1180-1208 ; Novembre. (*L.*)

E.-D. Campbell et **S. Ball**, *Expériences sur l'influence de la finesse de la mouture sur la cuisson du ciment Portland.* Les aut. ont constaté que la silice sol. dans HCl augmente avec l'élévation de la t. à laquelle le ciment a été porté. La silice sol. dans le carbonate de soude, par contre,

atteint un maximum à 1352°. Le résidu insol. total après traitement à Na^2CO^3, *général.* indiqué comme « silicate non décomposé », est minimum dans ce cas, La quant. de silicates non décomposés semble croître avec l'élévation de t. au-dessus de 1352°. — *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 11, 1103-1112; Novembre. Chem. Lab., Univ. of Michigan. (*L.*)

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique théorique.

P. Freundler, *Recherches sur la formation des azoïques. Réduction de l'éther-oxyde ortho-nitro-benzyl-méthylique.* Cet éther se prépare facil. à partir du chlorure d'*o*-nitrobenzyle. A 57gr. d'éther nitré dissous dans 250cc. d'alcool à 96 °/o on ajoute 25gr. NaOH et 50cc. H^2O; on réduit à chaud par Zn en poudre. On filtre et traite par HgO jaune, on chasse l'alcool et isole successivement du résidu les produits neutres et basiques, puis les produits acides. Dans ces conditions, on a environ 15gr. de substances neutres et basiques, formées par des éther-oxydes o-aminobenzylméthylique et azobenzylméthylique et de la benzylène-imine. Les produits ac. sont constitués par de l'ac. anthranilique, de l'ac. indazyl-o-benzoïque. — *C. r.*, 1903, 137, 521-523; [5/10*]. Paris, Inst. Chim. appliquée. (*A. Granger.*)

P. Freundler, *Sur les dérivés benzoylés de l'hydrazobenzène et de ses homologues.* Mém. paru aux *C. r.*, 1903, 136, 1553; analysé *Rép.*, 1903, 3, 465. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 822-822; 5/8. (*A. Granger.*)

J. Allain-Le Canu, *Action de la phénylhydrazine sur les bromures et iodures alcooliques.* En sol. alcoolique C^2H^5Br peut donner du bromhydrate basique de phénylhydrazine $(C^6H^5Az^2H^3)^2HBr$, qui se transforme peu à peu en sel à une mol. de phénylhydrazine, en même temps qu'il se dépose du bromure de phénylhydrazine diéthylée. Il en est de même avec les iodures de CH^3 et C^2H^5. Avec l'iodure d'isoamyle on a des iodhydrates tribasique et basique; quand l'acidité du liquide n'augmente plus, on étend de deux fois son poids d'eau en agitant; il se forme alors une poudre crist. de l'iodhydrate monobasique. L'aut. a obtenu aussi des iodures de phénylhydrazine dipropylée et diamylée. — *C.r.*, 1903, 137, 329-331; [3/8*]. Paris, Lab. de recherches chim. de la Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

H. Hibbert et **J.-J. Sudborough**, *Composés d'addition du s-trinitrobenzène avec les amines aromatiques alkylées.* Les naphtylamines mono et dialkylées forment des composés d'addition avec le s-trinitrobenzène, composés stables. Les anilines mono et di-alkylées se comportent de même vis-à vis du même corps, mais les composés sont instables et se décomposent à l'air. — *Proc.*, 1903, 19, 225; 14/11, et *Soc.*, 1903, 83, 1334-1352; Décembre. Aberystwyth, University College of Wales, Chemical Lab. (*Ed. Salles.*)

Derivés sulfonés du benzène isomorphes. L'objet de cet article est l'étude cristallographique des séries complètes des sulfochlorures et sulfobromures dérivés des dichloro, dibromo et chlorobromobenzène isomorphes. Il semble que le caractère du solvant a une influence définitive sur la forme cristalline, spécialement dans le cas des substances qui manifestent la propriété de polymorphisme. — *Ch. N.*, 1903, 88, 180; 6/10. (*Laurent.*)

Fréd. Reverdin et **Pierre Crépieux**, *Sur la nitration de l'acétylgayacol.* En dissolvant l'acétylgaïacol à froid dans un mél. de 10 p. ac. acét. et 2 p. $HAzO^3$ fumant, on a du dinitrogaïacol jaune, F. 122°, dont le dérivé acétylé fond à 115°. Au b.-m. on obtient le mononitroacétylgaïacol, F. 101°. Le nitroacétylgaïacol, F. 135-136°, constitue sans doute un isomère formé dans des conditions non encore déterminées. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 876-878; 5/9. (*A. Granger.*)

R. Wegscheider et **A. Glogau**, *Recherches sur l'éthérification des acides bi- et polybasiques non symétriques.* XII. *L'éthérification de l'acide phtalonique et de l'acide homophtalique.* L'éthérification de l'ac. phtalique par divers moyens (action de CH^3OH sur l'ac. libre, en présence ou en l'absence de HCl; action de CH^3OH ou CH^3ONa sur l'anhydride; action de CH^3I sur le sel d'Ag neutre ou le sel de K acide; action du diazométhane sur l'ac.) a toujours fourni, à côté de l'éther neutre déjà connu à l'état impur, un seul éther méthylique acide, F. 79°-81°; celui-ci se forme aussi par semi-saponification de l'éther neutre par HCl ou KOH.

L'éther méthylique neutre de l'ac. phtalonique fond à 66°-68°. L'ac. phtalonique est transf. par un mélange à vol. égaux de CH^3OH et SO^4H^2 à froid en ac. phtalique et en ses éthers.

De l'ac. homophtalique, les aut. ont préparé l'éther méthylique neutre, F. 39°-42°, les deux éthers méthyliques acides, F. 96°-98° et F. 143°-145°, et les éthers éthyliques acides, F. 107°-108° et 111°-113°. L'éther *b*-méthylique (F. 96°-98°) prend naissance par act. de CH^3OH sur l'ac. ou son anhydride; l'éther isomère *a* se forme par act. de CH^3I sur le sel acide de K, par act. du diazométhane sur l'ac. et par semi-saponif. de l'éther neutre. La constitution de l'éther *b*-méthylique a été déterminée par transf. en ac. phénylacétamide-o-carbonique. L'éther *a* donne un ac. homophtalamique. — *M.*, 1903, 24, n° 10, 915-58; Décembre. Vienne, I chem. Lab. der k. k. Univ. (*L.*)

R. Wegscheider et **L. Kusy von Dubrav**, *Sur les acides nitrophtalaldéhydiques.* Par nitration de l'ac. phtalaldéhydique, les aut. ont obt. les ac. 5- et 3-nitro-2-aldéhydobenzoïques. Leur constitution a été vérifiée par transform. en ac. nitrophtaliques et nitrobenzaldéhydes corresp. Le cours de la nitration montre le minime pouvoir d'orientation du groupe aldéhydique et ne corres-

pond pas aux règles de substitution de NŒLTING et HOLLEMANN. Le sel d'Ag de l'ac. 5-nitro-2-aldéhydobenzoïque donne par chauffage, à côté du p-nitrobenzaldéhyde, de l'anhydride 4-nitrophtalique.

Voici les points de fus. des nouv. acides et de leurs dér. : ac. 5-nitré, F. 159°-161°; anhydride, F. 224-226°; éther méthylique vrai, F. 85°-86°; éther ψ-méthylique, F. 101°-103°. Ac. 3-nitré, F. 156°-157°; anhydride, F. 248°-251°; éther méthylique vrai, F. 145°-146°; éther ψ-méthylique, F. 106°-108°.

L'éther méthylique vrai de l'ac. 5-nitro-2-aldéhydobenzoïque donne par oxydation un nouvel éther méthylique acide de l'ac. 4-nitrophtalique, F. 140°-142°. On en déduit la constitution de l'éther-ac. F. 129° obt. par éthérification de l'ac. 4-nitrophtalique. — *M.*, **1903**, **24**, n° 10, 805-31; Décembre, Vienne, I chem. Lab. der k. k. Univ. (*L.*)

Arthur Michael, *Contribution à la connaissance de l'acide isocinnamique.* Réponse aux attaques de LIEBERMANN (*B.*, 36, 1448) au sujet du mémoire de l'aut. (*B.*, 36, 900) sur l'ac. isocinnamique. — *B.*, **1903**, **36**, 2497-2498; [10/7]. (*G. Laloue.*)

J.-J. Sudborough et **K.-J. Thompson**, *Acide β-bromocinnamique.* On obtient de faibles quantités d'ac. β-bromoallocinnamique en faisant réagir le bibromure d'ac. cinnamique et non son éther éthylique sur les alcalis. En sol. aq. en faisant réagir HBr sur l'ac. phénylpropiolique, il se forme les ac. β-bromo et β-bromoallocinnamiques; si la sol. est saturée et qu'on emploie l'ac. acétique, il se forme davantage du premier de ces corps. Avec le benzène et le sulfure de carbone, il se forme principalement de l'ac. α-bromo-cinnamique. Les résultats sont encore semblables si l'on fait réagir HBr sur le phénylpropiolate d'éthyle.

La réduction de l'ac. β-bromo-allo- ne donne que de l'ac. *allo* et pas d'*iso.*

Sous l'influence des alcalis, l'ac. β-bromocinnamique et ses éthers perdent plus de HBr que l'ac. β-bromo-allo- et ses éthers. — *Proc.*, **1903**, **19**, 204; 14/11, et *Soc.*, **1903**, **83**, 1153-1167; Novembre. Aberystwyth, University College of Wales, Chemical Dep. (*Ed. Salles.*)

Léon Brunel, *Oxyde d'éthylène du β-cyclohexanediol-1:2 et dérivés.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1904**. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 882-885; 5/9. (*A. Granger.*)

Léon Brunel, *Action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène du β-o-cyclohexanediol.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1904**. — *Bl.*, **1903**, [3] 29, 885-888; 5/9. (*A. Granger.*)

P. Genvresse, *Sur le nitrosite de la pulégone.* La pulégone dissoute dans ét.-pétr., refroidie et saturée de vapeurs nitreuses ou de AzO^{2}, laisse séparer une huile. On soumet cette dernière à l'entraînement par la vapeur; il passe peu de chose. Le liq. séparé donne des cristaux qu'on purifie par crist. dans l'alcool. L'analyse conduit à la formule $C^{10}H^{16}.Az^{2}O^{3}$. Cristaux incolores, aig., F. 68-69°, sol. dans l'alcool, chlf., ac. acét.; ils agissent sur la lumière polarisée; la déviation pour la raie D est + 23°,18′ à 23°. Traité par H naissant, ce nitrosite donne AzH^{3} et une huile. L'oxime est incristallisable. La combinaison avec les ammoniaques, la benzylamine ou la pipéridine n'a pu être effectuée. — *C. r.*, **1903**, **137**, 494-495; [28/9*]. Besançon. Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

L. Balbiano et **V. Paolini**, *Réactions de l'acétate mercurique avec les terpènes et avec des substances contenant le radical $C^{3}H^{5}$.* Le composé $C^{10}H^{16}O^{2}$, obtenu par les aut. en traitant le pinène par l'acétate mercurique, donne par oxydation l'ac. terpénylique et avec l'ac. sulfurique dilué à l'éb. le carvacrol; c'est donc la *$\Delta^{1}(6)$-oxy-menthène-(2)-one*:

```
        CH³
        |
        C
      //  \
  HO.C     CO
     |     |
  H²C      CH²
      \   /
       CH
       |
       CH(CH³)²
```

Le camphène en sol. dans l'éther de pétrole donne avec l'acétate mercurique le composé $C^{10}H^{16}O(HgC^{2}H^{3}O^{2})^{2}$.

Après les terpènes, les aut. ont étudié l'action de l'acétate mercurique sur d'autres composés contenant le groupe $C^{3}H^{5}$, et ils ont reconnu que les isomères de la forme propénylique, R.CH : CH.CH³, donnent avec l'acétate mercurique des produits d'oxydation; ceux de la forme allylique, R.CH².CH : CH², donnent des composés d'addition $R.C^{3}H^{5}\langle^{Hg.C^{2}H^{3}O^{2}}_{OH}$, qui sont formés par un mélange de deux isomères, et qui avec les chlorures alcalins donnent les chlorures correspondants, $R.C^{3}H^{5}(OH)HgCl$.

Le safrol donne un composé d'addition déjà obtenu par les aut. sous deux formes; l'une cristallisée, qui donne un *chlorure* $CH^{2}O^{2}.C^{6}H^{3}.C^{3}H^{5}(OH)HgCl$, formé par une poudre blanche cristalline, insol. dans l'eau, peu sol. dans l'alcool, décomposable à 170°; l'autre sirupeuse, qui donne un chlorure crist. en aig. brillantes, F. 138°.

L'isosafrol réduit l'acétate mercurique en acétate mercureux, avec formation du glycol $CH^{2}O^{2}.C^{6}H^{3}.C^{3}H^{5}(OH)^{2}$, F. 101-102°, ou d'un composé $C^{10}H^{10}O^{3}$, qui donne une *oxime* F. 89°, et une *semicarbazone* F. 158°.

Le méthylchavicol, isomère de l'anéthol, donne avec l'acétate mercurique le composé $CH^{3}O.C^{6}H^{4}.C^{3}H^{5}(OH)HgC^{2}H^{3}O^{2}$, auquel correspond un chlorure qui existe en deux isomères; le premier cristallise en aig. blanches F. 81-82°; le second devient mou à 55°.

Le méthyleugénol donne aussi un produit d'addition, $(CH^{3}O)^{2}:C^{6}H^{3}.C^{3}H^{5}(OH)HgC^{2}H^{3}O^{2}$, qui est un mélange de deux isomères; l'un crist. en prismes blancs F. 112-113°, presque insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool; l'autre est résineux et jaunâtre. Au contraire, le méthylisoeugénol donne le glycol $(CH^{3}O)^{2}C^{6}H^{3}.C^{3}H^{5}(OH)^{2}$, et un isomère, déjà obtenus par KOLOKOLOFF.

L'apiol donne un produit d'addition, $\begin{matrix} CH^{2}O^{2} \\ (CH^{3}O)^{2} \end{matrix} > C^{6}H.C^{3}H^{5} < \begin{matrix} HgC^{2}H^{3}O^{2} \\ OH \end{matrix}$ qui, crist. dans l'alcool bouillant, fond à 115°; il forme un chlorure F. 157-158°, qui donne par réduction avec Zn + NaOH le composé $\begin{matrix} CH^{2}O^{2} \\ (CH^{3}O)^{2} \end{matrix} > C^{6}H.C^{3}H^{5} < \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$. Celui-ci forme des aig. brillantes F. 30°, insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool, l'éther et le benzène.

L'isoapiol réduit l'acétate mercurique avec formation d'*hydrodioxyapiol*, qui se sépare à l'état de composé mercurique; celui-ci donne avec l'hydrogène naissant (zinc et hydrate de sodium) le composé $\begin{matrix} CH^{2}O^{2} \\ (CH^{3}O)^{2} \end{matrix} > C^{6}H.C^{3}H^{5}(OH)^{2}$, F. 120°, sol. à chaud dans l'eau et dans l'alcool. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], **12**, [II], 285-294; 18/10. Rome, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*

A. Helbronner, *Sur quelques dérivés et produits de condensation de l'aldéhyde β-oxy-α-naphtoïque.* L'acétate d'aldéhyde β-oxy-naphtoïque s'obtient par l'action de l'anhydride acét. sur l'aldéhyde sodé. On opère en solut. éthérée et laisse au contact 48h. à froid. L'éther benzoïque se prépare en traitant à froid l'aldéhyde sodé par le chlorure de benzyle, mol. à mol. On lave avec $Na^{2}CO^{3}$, extrait par l'éther et ppte par l'éth. pétr. Aig. incolores, F. 109°. En condensant l'aldéhyde avec le cyanacétate d'éthyle, chauffant en tube scellé à 120° pendant 4h., on a une masse qui, reprise par l'éther, fournit des cristaux citrons, F. 71°. Ce corps a pour formule $C^{2}H^{5}O.C^{10}H^{6}.CH:C < \begin{matrix} CAz \\ CO^{2}.C^{2}H^{5} \end{matrix}$.

La condensation avec l'acétylacétone s'effectue en chauffant au réfrigérant ascendant 1 mol. Na dissous dans l'alcool avec 1 mol. acétylacétone et 1 mol. aldéhyde; elle donne le corps : $C^{2}H^{5}O.C^{10}H^{6}CH:CH.CO.CH^{3}$, aig. orangées, F. 112°. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 878-882; 5/9. Paris, Lab. chim. org. Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

Dérivés naphtaléniques isomériques. L'expérience a montré que la série des dérivés bromés plus élevés préparés du 1:5:6—tribromo-β-naphtol (I) contient un at. de Br en position 3. Le tétrabromo-β-naphtol (II) duquel ces dérivés bromés sont obtenus donne par $HAzO^{3}$ la tribromo-β-naphtoquinone (III), qui, avec l'aniline, donne le composé (IV), qui ne peut être obtenu que d'un corps contenant 1 Br en 3.

(I) (II) (III) (IV) (V)

Par l'action de $HAzO^{3}$ sur les bromo-β-naphtols, on obtient des nitrobromocétocomposés (V), dont qq.-uns sont de composition normale, les autres n'existant qu'en combinaison avec $C^{2}H^{4}O^{2}$. En général, leur stabilité croît avec le nombre des at. de Br, quoique cependant la constitution ait une influence sur la stabilité. Le Br en contact avec un nitrocétocomposé en présence de $C^{2}H^{4}O^{2}$ donne un monohydrate, le trihydrate restant en solution. Par réduction avec $SnCl^{2}$, ces nitrocétocomposés ne donnent pas les naphtols substitués comme les composés chlorés; on a :

dibromoquinone 4.6.

— *Ch. N.*, **1903**, **88**, 181-182; 9/10. (*Laurent.*)

Miss Ida Smedley, *Note sur quelques dérivés du fluorène.* L'aut. étudie une série de dérivés du fluorène dans le but de déterm. le changement de couleur produit par l'introduction de radicaux différents. La fluorénone-cétone colorée est le point de départ des composés contenant $<C.Cl^{2}$, $>C.S$ au lieu de CO. Le chlorure préparé par action de PCl^{5} sur le fluorénone donne un composé non coloré; par conséquent le radical $C.Cl^{2}$ ne fonctionne pas comme un radical colorant. La thiofluorénone est préparée par l'action de $K^{2}S$ sur le chlorure précédent. On obtient un composé rouge intense, tandis que la fluorénone est jaune orangé. La couleur des thiocétones offre un intérêt spécial, puisque la thiobenzophénone et ses substitués sont bleu foncé et donnent des sol. violettes. La coopération du groupe thiocarbonyle avec les autres groupes colorés est nécessaire puisque, dans les composés tels que la thio-urée, ce groupe seul est insuffisant. La grande tendance du radical $>CS$ à produire la couleur est probablement reliée à son caractère de non saturation, car il forme facilement des disulfures incolores. — *Ch. N.*, **1903**, **88**, 168; 2/10. (*Laurent.*)

W.-C. Blasdale, *Le céroptène, nouveau composé organique.* Les frondes d'une espèce de fougères, le *Gymnogramme triangularis*, sécrètent à leur partie dorsale une substance jaune, sem-

blable à une cire. L'aut. en a extrait par le bzn. ou l'éther de pétr. un composé défini, F. 135°, qu'il nomme *céroptène*. Il crist. en tables ou prismes couleur jaune de soufre ; D = 1,1976 ; sol. dans l'alcool, bzn., H^2SO^4,HCl conc. Sa formule paraît être $C^{18}H^{18}O^4$. Il possède des propriétés acides et se dissout dans les alcalis. Il donne un sel de potassium $C^{18}H^{17}KO^4$ et un sel de baryum $(C^{18}H^{17}O^4)^2Ba.2H^2O$. Par oxydation, il donne principal. de l'ac. benzoïque. Traité par HI conc. en sol. acétique glac., il fournit un comp. iodé défini, F. 182°, $C^{11}H^{11}IO^2$; celui-ci possède égal. des propr. acides et donne un sel de K.

Dans la partie qui reste après sépar. du céroptène, l'aut. a trouvé une autre substance, F. 70°, de forme prob. $C^{27}H^{54}O^2$, qu'il nomme *ac. cérotique*, et un corps F. 185°, doué égal. de propr. acides. — *Am. Soc.*, **1903**, **25**, n° 11, 1141-52 ; Novembre. Chem. Lab. Univ. of California. (*L.*)

R. Stœrmer et **M. Schaffer**, *Sur quelques 1-acyl-coumarones et l'ouverture de la 1-acéto-coumarone* (*XIII*e *Communicat. sur la coumarone*). Stœrmer (*B.*, **30**, 1711) et Stœrmer et Calov (*A.*, **312**, 332) avaient déjà indiqué des modes de format. de la *1-acétocoumarone*, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O—\\CH.\end{matrix}\right\rangle C.$ $C.COCH^3$. Les aut. indiquent la prép. suivante, qui est plus fac. réalisable que les précéd. L'éthylate de soude obtenu avec 9,4gr. Na est bien broyé avec 50gr. d'aldéhyde salicylique et la pâte j. obtenue est séchée au b.-m. ; on obt. ainsi une poudre verte qu'on mélange en l'additionnant d'un peu de bzn., puis on la fait entrer en réact. avec 40gr. de chloracétone. Au bout de 2h. on a un résidu boueux noir ; on évap. le bzn. et entraîne à la vap. Rend. 60 % de la théorie. Crist. dans l'alc. faible en paillettes douées d'une odeur agréable ; crist. aussi dans bzn. ou dans un mél. de beaucoup d'éther et peu d'alcool, et se présente alors sous forme de tables monocliniques de F. 75-76°. Le *dibromure* corresp., $C^8H^5O.$ $CO.CHBr$ est en aig. F. 90°. Par réduct. ordin. de l'acétocoumarone, on ne peut obtenir le *méthyl-coumarylcarbinol*, mais les aut. en indiquent un mode d'obtention détourné, en partant de l'*acéto-coumaronoxime*. Pour la description des nombreux dérivés de cette série qui ont été préparés par les aut., nous renvoyons le lecteur à l'original. — *B.*, **1903**, **36**, 2863-2872 ; [17/7]. Lab. Univ. Rostock. (*G. Laloue.*)

R. Stœrmer et **Fr. Gœhl**, *Synthèse de la coumarane* (*ou hydrocoumarone*) *et de ses homologues* (*XIV*e *communication sur la coumarone*). Les aut. ont constaté qu'il était possible d'obtenir la *coumarane*, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O—\\CH^2\end{matrix}\right\rangle CH^2$, plus facilem. que jusqu'ici, par act. de Na sur l'*éther o-bromo-phénol-β-brométhylique* $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O————\\Br.Br.CH^2\end{matrix}\right\rangle CH^2$. On fait réagir Na en fil très fin. Le prod. de la réact., qui a une odeur de crésol, est agité avec NaOH, puis distillé. La fract. qui passe entre 180 et 190° contient encore du Br. On la traite à nouveau par Br en sol. dans l'éther, puis on distille une seconde fois. La *coumarane* pure bout alors à 180-190° ; $D^{19} = 1,0571$; $n_D^{19} = 1,542$; réfr. moléc. = 35, 23. D'une façon analogue on peut préparer la *4-méthylcoumarane* (form. ci-contre) en partant de l'éther o-bromo-p-crésol-β-bromoéthylique. C'est une huile possédant l'odeur de la menthe, Eb. 210-211° ; $D^{19} = 1,042$. Le rend. est de 14 %. Enfin la *4:6-diméthylcoumarane*, $C^{10}H^{12}O$, est une huile à odeur aromatique très pénétrante, de $D^{19} = 1,029$. — *B.*, **1903**, **36**, 2873-2877 ; [17/7]. Lab. Univ. Rostock. (*G. Laloue.*)

(6) O
(4) CH^3 CH^2 (1)
(5) CH^2 (2)
(3)

Gustave Heller, *Benzoylation de l'isatine, de l'indigo et de l'anthranile.* En chauffant de l'isatine avec du chlorure de benzoyle à 15°, on n'obt. que 10 % de *benzoylpseudo-isatine*, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\Az\end{matrix}\right\rangle C.O.COC^6H^5$. Lorsqu'on met de l'indigo en suspension dans 5 fois son poids de pyridine, qu'on ajoute du chlorure de benzoyle et qu'on chauffe à 100°, il se forme du *blanc d'indigo tétrabenzoylé* : $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO————\\Az(COC^6H^5)\end{matrix}\right\rangle C(COC^6H^5).(C^6H^5CO)C\left\langle\begin{matrix}CO————\\Az(COC^6H^5)\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$ avec un rend. de 10 à 15 % de la théorie. Crist. en pet. aig. dans l'ac. acét. et a pour F. 217 à 218°. — La benzoylation de l'anthranile s'effectue, au contraire, quantitativem. en 3h. lorsqu'on chauffe à 145-150°. En solut. dans la pyridine le rendem. en *benzoylanthranile* $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\|\\Az.COC^6H^5\end{matrix}\right.$ comporte au bout de 1h. de chauffe à la températ. du b.-m. 75 % de la théorie. Ces expériences font admettre à l'aut. que l'*anthranile* possède la form. de const. suivante : $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\|\\AzH\end{matrix}\right.$ et cependant Bamberger a apporté dernièrement des preuves nouvelles en faveur de la form. $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\Az-\end{matrix}\right\rangle O$ (*B.*, 36, 818), qui avait été établie par Friedlænder. — *B.*, **1903**, **36**, 2762-2766 ; [1/8]. Chem. Lab. Univ. Erlangen. (*G. Laloue.*)

R. Stollé, *Sur la transformation des dérivés de l'hydrazine en combinaisons hétérocycliques*

II. *Les dihydrofuro-(bb¹)-diazols.* L'aut. a préparé : avec le dér. argentique du benzalbenzhydrazide $AgO(C^6H^5)C{:}Az.Az{:}CH.C^6H^5$ et le chlorure de benzoyle, l'aa¹-diphényl-b¹-benzoylhydrofuro-bb¹-diazol $C^6H^5C\begin{matrix}\diagup Az.Az.CO.C^6H^5 \\ \quad\quad | \\ \diagdown O-CH.C^6H^5\end{matrix}$; avec le même dér. argentique et le chlorure d'acétyle, l'aa¹-diphényl-b¹-acétyldihydrofuro-bb¹-diazol ; avec le dér. argentique de l'acéto-benzalhydrazide et le chlorure de benzoyle, l'a-méthyl-a¹-phényl-b¹-benzoyldihydrofuro-bb¹-diazol ; avec le dér. argentique du benzophénonebenzhydrazide et le chlorure de benzoyle, l'aa¹-triphényl-b¹-benzoyldihydrofuro-bb¹-diazol. Tous ces dér. sont des comb. solides, bien crist., facil. sol. dans l'alcool, diffic. sol. dans l'éther. Le dédoublement de ces dér. conduit à des diacidylhydrazines sym. — *J. pr.*, 1903, [2], 68, n° 9, 417-24 ; 12/11. Heidelberg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

R. Stollé, *Sur la transformation des dérivés de l'hydrazine en combinaisons hétérocycliques.* III. *Les dihydrotétrazines.* L'aut. a préparé la C-diphényl-s-dihydrotétrazine : $C^6H^5.C\begin{matrix}\diagup Az-AzH \diagdown \\ \diagdown AzH-Az \diagup\end{matrix}C.C^6H^5$ en chauffant à haute t. le benzhydrazide $C^6H^5.CO.AzH.AzH^2$. Les hydrazides des ac. inférieurs de la série grasse donnent lieu à la même réaction. Enfin, on obt. la s-dihydrotétrazine en chauffant en tube scellé l'éther orthoformique avec l'hydrate d'hydrazine ; son chlorhydrate fond à 151°. — *J. pr.*, 1903, [2], 68, n° 10, 464-68 ; 27/11. Heidelberg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

R. Stollé, *Sur la transformation des dérivés de l'hydrazine en composés hétérocycliques.* IV. *Les osotétrazines.* L'aut., en faisant réagir l'iode sur les comb. métall. de la benzildibenzoyl-osazone, a obt. la dibenzoyldiphénylosotétrazine $\begin{matrix}C^6H^5.C{:}Az.Az.CO.C^6H^5 \\ |\quad\quad | \\ C^6H^5.C{:}Az.Az.CO.C^6H^5\end{matrix}$. Les deux groupes benzoyles peuvent être éliminés par ébul. prolongée avec HCl. La diphénylosotétrazine est faibl. basique ; elle donne un prod. de condens. avec le benzaldéhyde. — *J. pr.*, 1903, [2], 68, n° 10, 461-71 ; 27/11. Heidelberg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

A.-E. Tschitschibabin, *Sur la formation d'homologues de la β-pyridine dans la réaction de* Ladenburg. En chauffant à des temp. élevées la pyridine avec des dérivés halogénés alkyliques, on n'obtient pas uniquement les dérivés α- et γ-, mais aussi le *dérivé-β-alkylé* ; ce dernier, il est vrai, avec un rendement très faible. Ainsi après avoir fait réagir le chlorure (ou l'iodure) de benzyle sur la pyridine, on débarrasse la fraction bouillant entre 275 et 295° des dérivés α et γ- au moyen de l'ac. picrique en solut. alcool. et dans le résidu on peut démontrer la présence de *β-benzylpyridine* en oxydant à l'aide de MnO^4K, ce qui donne naiss. à de l'ac. nicotinique. Le rendement en dérivé β- est de 1 %. — *B.*, 1903, 36, 2709-2711 ; [12/7]. Jalta. (*G. Laloue.*)

A.-E. Tschitschibabin, *La β-benzylpyridine et ses dérivés.* La *β-benzylpyridine*, $C^5H^4Az.CO.C^6H^5$ n'est pas liq. comme on l'a indiqué jusqu'ici, mais se prend en une masse crist. de F. 42°. Eb^{741}. 319° (corrigé). Pour la transf. en *β-benzylpyridine*, on la chauffe pendant 2h. à 190° avec HI et P rouge. Ce composé, de form. $C^5H^4.Az.CH^2.C^6H^5$, crist. en aig. F. 34° et Eb^{740}. = 286-287°, insol. H^2O ; fac. sol. ac. faibles et solv. organ. L'aut. en décrit plusieurs dérivés. — *B.*, 1903, 36, 2711-2713 ; [12/7]. Jalta. (*G. Laloue.*)

Ch. Moureu et **A. Valeur**, *Sur le sulfate de spartéine : composition, dosage volumétrique* Le sulfate de spartéine officinal contient 5 mol. d'eau ; mais, déshydraté dans le vide sulfurique, il retient une mol. d'eau. Chauffé dans une étuve à 100°, il perd rapid. toute son eau, mais en s'altérant : le produit se colore fortement en brun.

Le dosage volumétrique est fondé sur l'observation suivante, que : la spartéine étant une base monoacide à la phtaléine du phénol, le sulfate possède une fonction acide vis-à-vis du même indicateur. — *J. Pharm. Chim.*, 1903, 545-46 ; [1/1]. (*H. Leroux.*)

H. Beckurts et **G. Frerichs**, *Recherches sur les alcaloïdes. Alcaloïdes de l'écorce d'angostura* Les quatre alcaloïdes cristallins de l'écorce d'angostura, c'est-à-dire la cusparine, la galipine, la galipidine et la cusparidine, peuvent être facilement séparés d'avec les bases amorphes au moyen d'ac. Dans ce but, on agite l'extrait éth. de l'écorce avec de l'ac. acét. ou de l'ac. tartrique. Les bases amorphes ne forment pas de sels avec ces ac., tandis que les acétates et les tartrates des alcaloïdes cristallins sont bien stables, du moins à fr. Les bases mises en liberté par l'action de l'ammoniaque, en présence d'une petite quantité d'éth., sur les tartrates, sont principalement constituées par la cusparine et la galipidine. En évap. l'éth., elles se prennent en masse cristalline. Pour séparer la majeure p. de la cusparine, on dissout cette masse cristalline dans l'alcool et on abandonne à la cristallisation spontanée. En ajoutant de l'eau aux eaux-mères alcooliques, on obt. encore une p. de cusparine, mais dans un état beaucoup moins pur. Une nouvelle addition d'eau donne naissance à un mélange des quatre alcaloïdes en question, mais il est très difficile de les séparer les uns des autres (cristallisation fractionnée dans la ligroïne). La majeure p. de la galipidine reste dans le liq. primitif et on peut l'en séparer sous forme de sels ac. en acidifiant par H^2SO^4 et ajoutant un grand excès de HCl fumant.

La *galipidine* $C^{19}H^{19}O^3Az$ est une base tertiaire qui, traitée par l'iodure de méthyle, fournit un iodométhylate, dont on peut obtenir, par KOH, une galipidine méthylée. La teinte jaune claire des sels de galipidine est due à la présence de faibles quantités de galipine ; elle disparaît lorsqu'on traite la galipidine par H naissant. F de la base ainsi purifiée 113°. — La *cusparine* $C^{20}H^{19}O^3Az$ est éga-

lement une base tertiaire. KOERNER et BOEHRINGER admettent que KOH décomp. la cusparine en un ac. aromatique et une base nouvelle, ce qui n'est pas tout à fait exact. Les aut. ont également obtenu l'ac. et la base, mais ces corps ne se prod. pas par simple décomp. de la cusparine. Tout d'abord, il y a form., uniquement par l'action de la chaleur, de la nouvelle base F 250°, la *pyrocusparine*, et ce n'est qu'alors que KOH fondue décomp. complètement cette base, en fournissant l'ac., qui n'est autre que l'*ac. protocatéchique*.

Fusion des alcaloïdes avec l'urée. Quelques alcaloïdes, tels la morphine, la strychnine et la papavérine, sont très résistants. La narcéine donne naissance à la narcéine-imide et à un corps indifférent F. 192°. La berbérine se transforme en un alcaloïde bien cristallisé, de couleur rouge, prod. avec les ac. des sels jaunes. C'est pourquoi cet alcaloïde constitue un excellent indicateur pour l'acidimétrie, aussi bien pour les alcalis caustiques que pour l'ammoniaque et les carbonates. Il semble même qu'il peut être utilisé avec avantage pour la titration des alcaloïdes, si, comme avec l'éosine iodée, on opère en présence de chlf. — *Apoth. Ztg.*, 1903, 18, 697-99; 3/10. Brunswick, Pharm. chem. Lab. d. techn. Hochschule. (*Willenz.*)

Emile Fischer et **Erich Otto**, *Appendice au mémoire intitulé : Synthèses de dérivés de quelques dipeptides* (*B.*, 36., 2106). Les aut. ont su depuis leur dernière publication que l'*éth. glycine-carboxéthylique* et l'ac. corresp. ont déjà été décrits par HANTSCH et METCALF (*B.*, 29, 1681) sous le nom d'*ac.* et d'*éth. uréthanacétique*. De même, DE JONG (*R. Pays-Bas*, 19, 288) avait déjà préparé l'acétylalanine. — *B.*, 1903, 36, 2993; [7/8]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*) 66-8

Emile Fischer, *Synthèse de polypeptides.* — *B.*, 1903, 36, 2982-2993; [7/8]. I Chem. Inst. Berlin. (*G. Laloue.*)

S. Salaskine et **Mme E.-F. Kovalevskaïa**, *Sur le produit final de la digestion stomacale des matières albuminoïdes.* L'oxyhémoglobine du sang de cheval a été soumise à la tempér. de 37° à l'action prolongée du suc gastrique de chien. La digestion a été continuée pendant 52 jours dans une expér. et pendant 44 dans une autre. L'hématine déposée a été séparée par le filtre dès les premiers jours. A la fin, on a enlevé par PbO, puis par Ag^2O l'excès de HCl. Par conc. et repos on a d'abord obtenu des crist. de tyrosine, puis de la liq. on a extrait par l'éther acétique des crist. de leucinimide. La liq. principale ayant été traitée par l'ac. phosphotungstique, puis par $Ba(OH)^2$ et CO^2, a été conc., il s'est déposé des crist. de leucine; d'autres acides aminés ont été obtenus au moyen du procédé de FISCHER par la séparation fractionnée; ce sont, outre la leucine, l'alanine, la phénylalanine, l'ac. glutamique, l'ac. aspartique et probablement l'ac. pyrrolidinecarbonique.— Ces résultats confirment les idées exprimées par HOPPE-SEYLER, et combattues par KÜHNE, que le suc gastrique est capable de décomposer les albumines jusqu'à formation de produits crist. — L'albumine des œufs ayant été traitée de la même façon, les aut. sans pousser jusqu'au bout l'étude des produits de transformation, en ont isolé le leucinimide et la leucine. — Ж., 1903, 35, 421. St-Pétersbourg, Institut médical des femmes. (*Corvisy.*)

F. Rotarsky, *Sur l'antialbumide.* L'aut., se proposant d'étudier l'antialbumide et ses produits de décomp., a cherché à préparer ce corps en soumettant au traitement de KÜHNE l'albumine crist. extraite de l'œuf de poule. Il a trouvé dans toutes ses expér. que le rend. en antialbumide est toujours très faible et que, lorsque l'albumine n'a pas été d'abord coagulée par la chaleur, on n'en obtient pas trace. De ces résultats, de ce que l'antipeptone n'est pas un individu chimique mais un mélange et de ce que l'albumide peut être décomp. par le suc gastrique jusqu'à disparition totale de la réact. du biuret, l'aut. conclut que, dans l'état actuel de nos connaissances, rien n'autorise à admettre dans l'albumine la présence des deux groupes *anti* et *hémi.* — Ж., 1903, 35, 424. Saint-Pétersbourg, Institut médical des femmes. (*Corvisy.*)

Blanchiment, Lessivage, Teinture, Impression et Apprêt.

G. Ambühl, *Sur la détermination du degré de blanchiment de produits textiles blancs.* Pour déterminer le degré de blanchiment, l'aut. dose les subst. sol. dans l'éth. retenues dans le tissu blanchi. Pour les en extraire, il se sert d'un éth. absolument exempt de résidu et obtenu au moyen de l'app. précédemment décrit (*Ch. Ztg.*, 1900, 24, 464). La teneur en graisse de tissus en coton parfaitement blanchis descend de 1-1,5 °/₀ (prod. brut) à 0,008-0,1 °/₀. L'aut. détermine, de plus, les ac. gras combinés à la chaux (savons calcaires). Dans ce but, la p. dégraissée par l'éth. est traitée, pendant 1/2h. par HCl à 5 °/₀, abondamment lavée à l'eau dist., desséchée et soumise à l'action extractive de l'éth. comme ci-dessus. Les ac. gras obtenus sont desséchés et pesés, dissous dans l'alcool ch. et le liq. alc. est titré avec une lessive N/20, en présence de phénolphtaléine. 1cc. lessive N/10 = 0gr.,0142 ac. gras calculé en ac. stéarique. Les matières textiles bien blanchies fournissent de cette manière, 0,03-0,04 °/₀ d'ac. gras. Finalement, l'aut. détermine encore la teneur en cendres, qui ne doit pas dépasser 0,03-0,05 °/₀. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 792-93; 12/8. Saint-Gall. (*Willenz.*)

J. Bougault, *Sur un procédé pour enlever les taches d'acide picrique.* Les sulfures alcalins, agents réducteurs, transforment les groupes AzO^2 en AzH^2, au moins partiellement, et permettent par un lavage à l'eau de savon d'enlever facil. les taches d'ac. picrique. — *J. Pharm. Chim.*, 1903, 158-59; [15/8]. (*H. Leroux.*)

J. Hübner et **W. Pope**, *Note sur la cause du lustre produit par la mercerisation du coton sous tension.* Les aut. étudient un 3e facteur essentiel de la production du lustre soyeux, qui, avec le gonflement et le rétrécissement simultanés des fibres, joue un grd rôle dans la mercérisation du coton

96

sous tension. Il consiste ds le redressement du ruban contourné constituant la fibre. Ds le cas de la tension, il y a production d'une tige gélatineuse circulaire enroulée en spirale, dont les arêtes reflé-chissent la lumière comme le feraient les replis de la surface polie d'un tire-bouchon. La section perpendiculaire ayant la forme de petits polygones avec coins arrondis est une preuve à l'appui des conclusions précitées. L'aut. étudie ensuite l'action de cert. réactifs qui produisent le même effet que NaOH sur la fibre au point de vue rétrécissement et charge de rupture, mais ne produisent pas de lustre. Il conclut que le lustre produit dans le cas de NaOH est dû au déroulement rapide de la fibre, ce qui n'a pas lieu avec les autres réactifs. — *Ch. N.*, **1903**, **88**, 192-193 ; 16/10. (*Laurent.*)

G. Georgiewics, *La théorie de la teinture.* L'aut. fait l'historique des différentes théories sur la teinture et démontre que, s'il est possible de prouver l'existence de composés chimiques entre la couleur et la fibre, ce n'est pas de la manière essayée par KNECHT. Un nbr. considérable de faits accumulés pendant ces récentes années tendent à fortifier l'hypothèse que les procédés de teinture sont uniformes et de nature mécanique, et la distribution de la couleur entre la solution résiduelle et la fibre teinte est réglée par la loi exprimée par la formule $\frac{\sqrt{C_{solution}}}{C_{fibre}} = K$, K étant une constante indépendante de la concentration. — *Ch. N.*, **1903**, **88**, 207-208; 23/10. (*Laurent.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

Precht, *Progrès de l'analyse spectrale en 1902.* — *Ch. Ztg.*, **1903**, **27**, 1075-77, 31/10.

J. Stieglitz, *Les théories des indicateurs.* L'aut. arrive à la conclusion que le changement de coloration des indicateurs est dû à une modific. de leur constitution portant sur un complexe chromophore. D'autre part, le défaut de sensibilité de la phénolphtaléine dans la titration d'une base faible comme AzH^3 ou du méthylorange dans la titration d'un acide faible comme l'ac. acétique est dû principal. au fait qu'une base faible ou un ac. faible est bcp moins *ionisé* en présence de ses propres sels qu'en sol. aq. pure. — *Am. Soc.*, **1903**, **25**, n° 11, 1112-27; Novembre, Chicago, Kent Chem. Lab. of the Univ. (*L.*)

Th. Schlœsing père, *Sur l'analyse mécanique des sols.* On peut classer les sables fins d'une terre végétale en ayant recours à la fois aux temps que ces sables emploient à parcourir au sein de l'eau une hauteur donnée et aux poids des dépôts formés pendant les intervalles successifs de ces temps. L'appareil employé consiste essentiellement en une allonge cylindrique sur 33cm. de hauteur; un goulot est à sa partie supérieure, un rétrécissement à sa partie inférieure. Ce rétrécissement se termine par un bout de tube assez étroit, 0cm.,3 de diamètre, pour que l'allonge remplie d'eau, une fois le goulot bouché, retienne indéfiniment le liq. Dans le goulot est un bouchon traversé par un tube deux fois recourbé descendant en bas et rempli d'eau jusqu'au niveau de l'extrémité de l'allonge. Si l'on vient à faire couler de l'eau dans ce tube, une quantité égale sort de l'allonge par son extrémité inférieure. La terre, lavée avec $HAzO^3$, est introduite dans l'allonge et l'on fait passer un courant d'eau par le tube recourbé ; le liquide s'écoule dans une capsule posée sous l'allonge. Une opération dure 21h. ; pour permettre à l'opérateur de ne pas rester en observation un temps aussi long, on a recours à un flacon de MARIOTTE pour introduire l'eau et à un mouvement d'horlogerie pour faire avancer les diverses capsules devant recevoir les différents dépôts. Le mém. renferme une fig. explicative de l'appareil. — *C. r.*, **1903**, **137**, 369-75 ; [10/8*]. (*A. Granger.*)

Th. Schlœsing père, *Exemples d'analyse mécanique des sols.* Les analyses dont les résultats sont reproduits dans le mém. montrent que la présence de l'argile n'apporte aucun trouble dans le classement des sables fins quand on suit la méthode précédemment indiquée par l'aut. — *C. r.*, **1903**, **137**, 398-399 ; [17/8 *]. (*A. Granger.*)

St. Benedict et **J. F. Snell**, *Méthode pour la détermination des chlorures, bromures et iodures.* Cette méthode comporte la détermination : 1° des halogènes totaux, 2° de l'iode, 3° du chlore, le brome étant estimé par différence. Les halogènes totaux sont déterminés par une des méthodes ordinaires, gravimétriques ou volumétriques. Pour déterminer I, une certaine quantité de substance est dissoute dans l'eau, additionnée d'iodate de K neutre, acidifiée par l'ac. acétique et agitée avec CS^2, jusqu'à ce que ce dernier ait tout dissous l'iode mis en liberté. On filtre à travers un filtre humide, lave CS^2, qu'on transfère dans un vase où l'on titre l'iode qu'il renferme au moyen de thiosulfate de Na. Le filtrat aq. est bouilli avec $HAzO^3$ pour éliminer le brome, on détruit l'excès d'iodate et dans la sol. froide et neutralisée par Na^2CO^3 on dose le chlore par titration avec le nitrate d'Ag. — *Am. Soc.*, **1903**, **25**, n° 11, 1138-41 ; Novembre. Chem. Lab. of the Univ. of Cincinnati. (*L.*)

H. Baubigny et **G. Chavanne**, *Sur un nouveau procédé pour le dosage des corps halogènes dans les composés organiques.* Mém. paru aux *C. r.*, **1903**, **136**, 1197; analysé *Rép.*, **1903**, **3**, 383. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 807-810 ; 5/8. (*A. Granger.*)

Abraham Gross, *Purification et dosage de l'iode.* Mém. paru déjà dans *Am. Soc.* et analysé dans le *Rép.*, **1903**. — *Ch. N.*, **1903**, **88**, 274-275 ; 4/12. (*Laurent.*)

R. Silberberger, *Sur une nouvelle méthode de détermination quantitative de l'acide sulfurique.* L'aut. critique le procédé de pptation au moyen de $BaCl^2$ et vante la pptation par le *chlorure de strontium* en solut. alcoolique. Cette nouvelle modification donnerait surtout de bons résultats dans

l'*analyse des pyrites* et dans celle du *sulfate de zinc*. — *B.*, **1903**, **36**, 2755-2762 ; [28/7]. Techn. Hochschule-Vienne. (*G. Laloue.*)

W. A. Blunt, *Sur une réaction des nitrites.* Réact. basée sur la prod. d'une teinte jaune paille par l'action du ferrocyanure de potassium sur les nitrites et due à l'oxydation du férrocyanure à l'état de ferricyanure. Cette réact. pourrait peut-être être utilisée au dosage colorimétrique de l'ac. nitreux. — *Analyst*, **1903**, **28**, 313 ; Novembre. (*Willenz.*)

K. V. Charitchkof, *Sur l'application de la méthode de* Dumas *à la détermination de l'azote dans les mélanges gazeux.* Pour éviter de faire une analyse complète lorsqu'on n'a besoin que de connaître la quant. de gaz inerte (Az, A, etc.) contenue dans un mélange gazeux, l'aut. brûle le mélange par la méthode de Dumas avec CuO. Il convient de prendre un tube à combustion en fer, refroidi à ses extrémités pour éviter la combustion des bouchons. Cette méthode est rapide et suffisamment précise ; elle s'emploie avantageusement pour les divers gaz utilisés pour le chauffage et l'éclairage. — Ж., **1903**, **35**, 411. Grosnyi, lab. du Chemin de fer de Vladicaucase. (*Corvisy.*)

Arm. Gautier, *Sur une nouvelle méthode de recherche et de dosage des traces les plus faibles d'arsenic.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé. *Rép.*, **1904**, — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 859-863; 5/9. (*A. Granger.*)

Arm. Gautier, *Dosage de l'arsenic dans les eaux de mer, le sel marin, le sel gemme, les eaux minérales, etc., et dans quelques réactifs usuels.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1904**, — *Bl.* **1903**, [3], **29**, 863-867 ; 5/9. (*A. Granger.*)

Arm. Gautier, *Purification de l'hydrogène sulfuré pour la recherche de l'arsenic.* Pour purifier H^2S on fait passer le gaz, lavé à H^2O, sur une colonne de ponce humide de 30 cm. de haut, puis dans un tube à combustion chauffé au rouge sombre et rempli de fragments de verre, ensuite dans des barboteurs à serpentin remplis de BaS en solut. et enfin dans un tube à bourres de coton. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 867-868 ; 5/8. Paris. Fac. de médecine. (*A. Granger.*)

F. Horsley, *Note sur la détermination du Si dans le fer forgé.* Le grand désavantage de la méthode nitrosulfurique consiste dans l'explosion brusque qui a lieu à la fin de la 1re évaporation à sec. Il y a aussi la tendance à former SiO^2 gélatineux. L'aut. préconise la marche suivante : Prendre 1gr. de fer forgé, additionner 10cc. SH^2O^4 dilué (1 part d'acide pour 4 part. d'eau), et 15cc. d'HCl. Faire bouillir jusqu'à apparition de fumées blanches. Refroidir, ajouter 100cc. d'eau et 10cc. d'HCl, puis faire bouillir. Filtrer et laver une fois avec 5cc. d'HCl, et 4 fois avec H^2O chaude. Dessécher et calciner. — *Ch. N.*, **1903**, **88**, 136; 11/9. (*Laurent.*)

C. Reinhard, *Sur la recherche de toutes les terres alcalines mélangées par le bichromate de potassium et l'ammoniaque.* La solution contenant Ba, Sr, Ca, est additionnée d'un excès de solution de bichromate de potassium sat. à fr., ce qui donne naissance à un ppté de chromate de baryum, tandis que les sels de Sr et de Ca restent en solution. On élimine, par filtration, le ppté de $BaCrO^4$ et on neutralise le liq. filtré par AzH^3. On agite fortement, et le chromate de strontium se dépose contre les parois du récipient. Dans le liq., débarrassé du $SrCrO^4$, on recherche Ca par l'oxalate. — *Ch. Ztg.*, **1903**, **27**, 1035-36; 21/10. (*Willenz.*)

D. Dobroserdof, *Sur l'analyse de l'acide chromique et des chromates d'ammonium.* La décomp. par la chaleur des chromates d'ammonium permet de doser facilement le Cr de ces composés ; il reste Cr^2O^3 anhydre et insol. dans les acides :

$$(AzH^4)^2Cr^2O^7 = Cr^2O^3 + 4H^2O + Az^2 ;$$
$$(AzH^4)^2Cr^2O^7 = Cr^2O^3 + 2AzH^3 + H^2O + O^3 ;$$
$$2(AzH^4)^2CrO^4 = Cr^2O^3 + 5H^2O + Az^2 + 2AzH^3$$

Pour doser Cr dans l'ac. chromique, on commencera par saturer avec AzH^3. — Ж., **1903**, **35**, 408. Kazan, Université. (*Corvisy.*)

J. Köster, *Séparation électrolytique du fer et du manganèse.* La méth. diffère de celles indiquées par Classen, d'une part, par Hollard et Bertiaux, de l'autre, en ce que l'aut. propose l'emploi de l'ac. phosphoreux pour la réduction du MnO^2. Pour le détail du mode opératoire, nous renvoyons à l'original. — *B.*, **1903**, **36**, 2716-2719; [17/7]. Techn. Hochsch. Aix-la-Chapelle. (*G. Laloue.*)

Taylor, *Méthode pour la séparation du Ni et du Co et la détermination volumétrique du Co.* Au lieu d'employer une liq. acide comme l'indique Rose, l'aut. indique l'emploi d'une sol. parfaitement neutre et peu conc. Il ppte ensuite le Co comme oxyde noir en 5 ou 10′ par $BaCO^3$ ou $CaCO^3$ en présence d'eau bromée. Les 2 vont bien, mais le 1er est préférable si on en veut enlever l'excès ; on en fait une pâte avec H^2O. Si le liquide est acide, ce qui retarde et même empêche la pptation, on le neutralise par un excès de carbonate, on chasse CO^2 et on refroidit avant d'ajouter l'eau bromée. Le Zn agit comme CO^2, la plus pet. qté retardant la pptation. L'aut. a déterminé la composit. du ppté d'oxyde noir de Co en le dissolvant dans un mélange d'HCl et IK et déterminant I mis en liberté. La composit. varie entre Co^9O^{14} et Co^7O^{11}. Il détermine ensuite Co volumétriquement en tenant compte de Co mis en liberté. Le procédé donne de bons résultats. — *Ch. N.*, **1903**, **88**, 184; 9/10. (*Laurent.*)

E. Murmann, *Sur l'analyse de la galène.* Pour doser l'argent, l'aut. proc. de la manière suivante. On recouvre peu à peu 20gr. de galène finement pulvérisée d'environ 150cc. HCl(4v. ac. : 1v. eau), et on chauffe au b.-m. jusqu'à ce qu'on ne constate plus aucune action. On ajoute alors 3cc.

$HAzO^3$, ce qui détermine bientôt la complète décomp. de la subst. Après addition d'une petite quantité d'eau, on laisse refroidir complètement et recueille le résidu sur un filtre; on le lave à HCl dil. Le filtrat est évaporé à sec, et on transforme le faible résidu en nitrates qu'on reprend par l'eau acidifiée par $HAzO^3$. On filtre, laisse digérer le résidu avec AzH^3 et ppte le nouveau filtrat par $HAzO^3$. — En ce qui concerne le dosage du plomb, l'aut. désagrège la galène en en chauffant au b.-m. et au réfrigérant à reflux 1gr. avec 40cc. HCl conc.; à la fin de l'opération, on ajoute quelques gouttes d'ac. nitrique. Pour que ce mode de désagrégation réussisse, il faut que la galène soit à l'état de poudre impalpable. — *Oest. Ch. Ztg.*, 1903, 6, 433-34; 1/10. (*Willenz.*)

E. Campagne, *Sur le dosage du vanadium dans les produits métallurgiques*. On attaque 5gr. d'acier par 60cc. $HAzO^3$ (D = 1,20) ajouté peu à peu. On chauffe ensuite doucement et évap. au bain de sable; on chauffe final. assez fort pour transformer les azotates en oxydes. On redissout le résidu dans 50cc. HCl, et l'on extrait par l'éther, qui enlève presque tout le fer sans entraîner de V. On recueille la sol. aq., la soumet à l'éb. quelques min. et l'on concentre. On reprend par 50cc. HCl pour transformer $VOCl^3$ en $VOCl^2$, et évapore. On répète trois fois l'ébull. en présence d'un excès de HCl. Le résidu de la dernière évaporation est repris par 5cc. H^2SO^4 et chauffé jusqu'à apparition de fumées blanches. Après refroid., on dissout dans 250 à 300cc. H^2O chaude, et l'on filtre. Le liquide bleu est titré avec $KMnO^4$, titré lui-même avec une liqueur de vanadate de Na. On prend environ 1gr. de $KMnO^4$ par 1000cc.; on fait le vanadate de Na en partant de V^2O^5, et l'on réduit par HCl ou SO^2. Le procédé peut s'appliquer au cupro-vanadium; on sépare Cu par électrolyse. Si l'alliage renfermait Cr, celui-ci serait compté comme V en suivant le procédé tel qu'il a été décrit. — *C. r.*, 1903, 137, 570-571, [12/10*]; et *B.*, 1903, 36, 3164-76; [14/8]. (*A. Granger.*)

Leidié et **Quennessen**, *Sur une nouvelle méthode d'analyse qualitative et quantitative des osmiures d'iridium*. Mém. analogue paru aux *C. r.*, 1903, 136, 1399; analysé *Rép.*, 1903, 3, 360. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 801-807; 5/8. (*A. Granger.*)

B.-H. Smith, *Etude comparée des méthodes de détermination du formaldéhyde*. L'aut. conclut de cette étude: La méthode de Blank et Finkenbeiner, est très satisfaisante pour les sol. conc. La méthode Legler, quoique ne donnant pas des résultats aussi élevés que la précédente, est égal. satisfaisante. La méthode gravimétrique à l'hexaméthylènetétramine est pratiquement sans valeur. Les méthodes iodométrique et au cyanure de potassium donnent de bons résultats pour les sol. dil., la dernière permettant de déterminer une partie dans 10,000. Dans les mains de l'aut., le point final de la méthode volumétrique à l'aniline n'a pu être déterminé. — *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 10, 1028-1035; Octobre. Bur. of Chem., U. S. Dep. of Agric. (*L.*)

B.-H. Smith, *La détermination du formaldéhyde dans le lait*. L'aut. conseille, lorsqu'on veut déterminer le formaldéhyde par la distill. du lait, d'employer un ballon de Kjeldahl et un brûleur plat et rond; on économise ainsi un temps considérable, et l'on évite les troubles ordinaires. La quant. d'H^2SO^4 ajoutée au lait a une grande influence sur la proportion de formaldéhyde recueillie dans la 1re partie de la distill. Quand 100cc. de lait sont traités par 1cc. d'acide sulfurique dilué au tiers, puis distillés, les 20 premiers cc. du distillat renferment à très peu près 33 1/3 % de l'ald. formique total. — *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 10, 1036-38; Octobre. Bur. of Chem., U. S. Dep. of Agric. (*L.*)

D.-L. Davoll, *Etude sur la détermination du raffinose*. Après une étude comparative des diverses méthodes de détermination du raffinose en présence du saccharose, l'aut. a adopté la méthode de Clerget, avec une légère modification qui lui assure des résultats exacts avec des prod. très colorés. Celle-ci consiste à ajouter du Zn en poudre après l'inversion et à la t. de l'inversion, ce qui prod. une sol. presque incolore sans changements dans les prod. d'hydrolyse soit du sucrose, soit du raffinose. — *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 10, 1019-28; Octobre. Caro (Michigan). (*L.*)

A. Roesler et **B. Glassmann**, *Sur une méthode iodométrique pour le dosage de la benzidine et de la tolidine*. La méthode est basée sur les réact. suivantes :

$$C^{12}H^{12}Az^2 + I^2 = C^{12}H^{11}IAz^2 + HI \text{ et } C^{14}H^{16}Az^2 + I^2 = C^{14}H^{15}IAz^2 + HI.$$

On dissout à ch. env. 5 gr. de base dans 5cc. HCl (D = 1,19), et d'eau et la sol. est diluée, après ref. à 500 cc.. On neutralise 25 cc. par $NaHCO^3$ jusqu'à form. d'un ppté qu'on dissout dans quelques gouttes d'HCl fort. On porte à 500 cc. env. et on titre à l'iode $\frac{N}{20}$. Le terme de la réact. est indiqué en mettant quelques gouttes de la sol. en contact avec de l'empois d'amidon fraîchement prép. ou en le déposant sur du papier à l'amidon. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 986; 7/10. Dornach en Alsace, Chem. Fabriken Louis Roesler fils. (*Willenz.*)

Maurice François, *Dosage de la pyridine en solution aqueuse*. On part de pyridine à l'état de sol. aq. ou de chlorhydrate; la prise d'essai doit comprendre au moins 0gr.,100 de pyridine. A la liqueur on ajoute 20 à 30 gouttes d'HCl, puis un excès de $AuCl^3$; la liq. surnageant le ppté doit être jaune. Le liq. est évaporé jusqu'à cessation d'odeur de HCl, et on porte dans un exsiccateur pour éviter toute trace d'humidité. Le dépôt est ensuite lavé à l'éther pur et l'on filtre en lavant avec l'éther. S'il reste du chloraurate de pyridine adhérent au verre, on le redissout dans H^2O et répète le cycle d'opérations précédent. Le ppté lavé est calciné; à 196, 6 d'Au correspondent 79 de pyridine. Il est très facile d'entraîner la pyridine par la vap. d'H^2O dans les solut. où l'on vient de la mettre en liberté; on recueille dans HCl dilué. La pyridine passe en entier dans les 10 ou 20 premiers cent. cubes. Pour les composés contenant HgI^2 et $C^5H^5AzH^2$, on place la prise d'essai dans un ballon avec 15 gr. KI et 1 gr. KOH en solut. étendue. — *C. r.*, 1903, 137, 324-326; [3/8*]. (*A. Granger.*)

H. Holldack, *Sur l'accélération du procédé de* Weende *pour la détermination de la cellulose brute.* Pour déterminer la cellulose brute par le proc. de Henneberg et Stohmann, dit proc. de Weende, la subst., chauffée pendant une 1/2 h. dans H^2SO^4 à 1,25 %, doit être débarrassée de l'ac., ce qu'on obtient en renouvelant l'eau, à plusieurs reprises, en laissant déposer et en décantant. Lorsque, par hasard, on a affaire à des subst. qui, chauffées, deviennent très finement pulvérulentes ou même visqueuses, un repos de plusieurs heures même ne parvient pas à empêcher l'entraînement du dépôt, lors de la succion. Pour obvier à cet inconvénient, l'auteur non seulement ne laisse pas déposer, mais encore il remue fortement le liq. sulfurique, après quoi il enfonce rapidement l'entonnoir recouvert de la toile jusqu'au fond du récipient et il fait agir lentement la pompe aspirante. Au bout de quelques minutes, le liq. sulfurique est éliminé et le résidu reste en entier dans le récipient. — *Ch. Ztg.*, **1903, 27,** 1034-35 ; [21/10]. (*Willenz.*)

L. Monfet, *Phénols libres et sulfo-conjugués. Méthode de dosage. Le soufre dit « neutre » existe-t-il dans l'urine ?* On doit opérer sur l'urine et les fèces de 24 h. A 100 cc. d'urine décolorée par le noir animal on ajoute 2 cc. ac. acét. et 10 cc. d'acétate de Pb. On filtre et prélève 55 cc. du filtrat qu'on étend de H^2O. On ajoute goutte à goutte de la solut. d'AzH^3, en agitant jusqu'à pptation complète. Le ppté lavé avec H^2O contenant AzH^3 est filtré, puis redissous dans 5 cc. $HAzO^3$; on étend à 50 cc. et porte à l'éb. Après 5 m. on laisse refroidir et ajoute 10 à 15 cc. d'une sol. conc. de K^2CO^3 ; on filtre et étend à 100 cc.. Les phénols sulfo-conjugués sont finalement amenés à l'état de picrate de K, que l'on dose en comparant la teinte obtenue à celle de solut. types de phénol pur, amené dans les mêmes conditions à l'état de picrate de K. Les fèces sont employées pures ou diluées suivant leur consistance ; 100 cc. de liquide filtré sont distillés aux 2/3 après addition de 1gr. ac. tartrique. Le distillat additionné de 5 cc. $HAzO^3$ est traité comme plus haut. L'urine ne contient que des traces de phénol libre, retenu par le noir; les fèces ne renferment pas de phénols sulfo-conjugués. — *C. r.*, **1903, 137,** 386-387 ; [10/8*]. (*A. Granger.*)

C. Lenormand, *Nouvelle méthode pour doser les matières organiques dans les eaux et plus particulièrement dans celles qui contiennent des chlorures et des bromures.* En faisant bouillir l'eau à analyser avec une sol. alcaline titrée de $KMnO^4$, il y a oxydation ; on déduit par comparaison avec la liqueur initiale, au colorimètre, la quantité d'O fixé. On se sert d'une solut. à 0gr.,395 par litre ; 10 cc. corresp. à 1 mgr. d'O. On ajoute à l'essai vol. égaux de solut. de $KMnO^4$ et de solut. sat. de $HKCO^3$. Après éb. on décante et on compare avec une sol. de même vol. contenant la même quantité de réactif. La méthode est constante et conduit à des résultats identiques quand on opère dans les mêmes conditions. Une erreur de lecture de 1/10 de millimètre donne un écart en O de 0mgr.,025. Dans l'eau de mer, la clarification se fait en quelques minutes grâce à l'entraînement de l'oxyde de Mn produit par le carbonate de Mg produit au cours de l'éb. En opérant avec des eaux douces, le même résultat est obtenu par l'addition d'un peu de $MgSO^4$, qui passe alors à l'état de carbonate grâce au carbonate alcalin ajouté. — *Bl.*, **1903,** [3], **29,** 810-814 ; 5/8. (*A. Granger.*)

Utz, *Contributions à l'analyse de l'huile de térébenthine.* L'addition de dist. du pétrole abaisse la D de l'huile de térébenthine. La détermination du pouvoir rotatoire ne donne pas des indications suffisantes, au point de vue de la pureté de l'huile de térébenthine, mais la détermination de l'indice de réfraction permet de reconnaître la présence de dist. du pétrole, qui abaissent considérablement cette constante. Lorsqu'on ajoute à quelques cc. d'huile de térébenthine quelques gouttes de solution de phénolphtaléine à 1 % et ensuite KOH ou NaOH jusqu'à forte coloration rouge, l'huile de térébenthine pure ou ne renfermant que 5 % de pétrole reste trouble après agitation et repos de 24 h., tandis que déjà en présence de 10 % de pétrole, elle devient parfaitement limpide. — *R. Fett-Harz-Ind.* **1903, 10,** 225-27 et 248-50 ; Octobre et Novembre. Wurtzbourg. (*Willenz.*)

A. Komarowsky, *Dosage de l'huile de fusel (alcool iso-amylique) dans les alcools rectifiés au moyen de l'aldéhyde salicylique.* Lorsque l'alcool à essayer est exempt d'aldéhyde acét., on en additionne 10 cc. de 20-30 gouttes de sol. alcoolique à 1 % d'aldéhyde salicylique et de 20 cc. H^2SO^4 conc. En même temps, on traite de la même manière 10 cc. de sol. types exemptes d'aldéhyde acét. et renfermant respectivement 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, et 0,09 d'alcool iso-amylique. On agite simultanément ces différents liq. et on compare après refroid. (teinte violet-grenat). Dans le cas où l'alcool à examiner renferme de l'aldéhyde acét., on doit déterminer ce dernier et on en ajoute des quantités semblables aux liq. types. — *Ch. Ztg.*, **1903, 27,** 1086-87 ; 4/11. Odessa, Chem. Zentrallab. des Kaiserl. russischen Finanzministeriums. (*Willenz.*)

M. Vèzes, *Sur l'essai de l'essence de térébenthine des Landes.* 250cc. d'essence sont soumis à une dist. fractionnée; on recueille 4 portions de 50 cc., le résidu constitue la fraction 5. En supposant que les adultérants ne contiennent pas de portion bouillant à la même t. que l'essence, de 152 à 160°, on admet que la fraction centrale 3 est formée d'essence pure. Les fractions extrêmes contiennent les adultérants : volatils dans 1, moins volatils dans 5. On mesure ensuite les indices n, n^3, n^5, des portions 1, 3, 5, pour la raie B en lumière rouge. Ensuite on déduit les différences $d = n^3 - n^1$, et $\Delta = n^5 - n^3$. L'huile de résine n'agit pas sur d qui reste positif et inférieur à 0,0010, tandis que Δ croît avec la proportion centésimale H de cette huile ajoutée à l'essence. L'expérience a donné $\Delta = 0{,}0032 + 0{,}0037\ H$. La colophane conduit aux mêmes conclusions et la relation précédente, s'il n'y a que des adultérants normaux, permet de calculer la dose globale X de ces adultérants en écrivant $\Delta = 0{,}0032 + 0{,}0037\ X$. Par voie acidimétrique, on déduira la colophane avec une solution alcoolique $\frac{N}{2}$ de KOH. L'acidité A, représentée par le nombre de mgr. de KOH, donne C en écrivant $C = \frac{A}{1{,}7}$. L'huile brute de résine peut être ac. par suite de la présence de colophane ; on la considérera comme un mél. d'huile neutre et de colophane et l'on aura $H = X - C$. En moyenne les adultérants normaux

atteignent 2,5 %, dose qui correspond à Δ = 0,0125. La valeur 1 pour A doit être considérée comme une limite, car toute valeur supérieure correspond à une dose exagérée d'adultérants normaux. Parmi les adultérants anormaux, l'huile de pétrole n'augmente pas sensiblement n^2, mais les différences d et Δ subissent des variations notables ; elle passe donc dans les fractions extrêmes. Dans la fraction 5 elle abaisse n^2, joue un rôle inverse de celui des adultérants normaux et empêche leur dosage par la méthode indiquée précédemment. En appelant P la proportion centésimale de pétrole on a :

d = 0,0007 + 0,0002 P. L'huile de schiste se comporte de même; de même l'essence et l'éther de pétr. Le bzn. donne une valeur négative de d ; on a avec ce corps : d = 0,0007 — 0,0009 B ; de même avec CS^2 il faut prendre d = 0,007 — 0,0046 S. En résumé, les adultérants anormaux contiennent des composants plus volatils que l'essence. On prendra comme limite : $0,0000 < d < 0,0010$; $\Delta < 0,0125$; $A < 1$. Il faut remarquer aussi que la dist. ne doit pas commencer avant 150°. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 896-901 ; 5/9. Bordeaux, lab. chim. appliquée à l'industrie des résines. (*A. Granger.*)

MATIÈRES ALIMENTAIRES, FALSIFICATIONS

Em. Carpiaux, *L'œuf de poule*. Le travail a été entrepris pour étudier la valeur alimentaire des différents œufs de poule de race belge et pour rechercher les bases certaines d'alimentation raisonnée. L'aut. donne dans la première partie de son travail les résultats de nombreuses analyses mécaniques et chimiques, qu'il a effectuées sur les diff. parties des œufs des races de poules belges. La seconde partie renferme quelques considérations générales concernant la poule dans ses rapports avec l'alimentation ; l'aut. les a déduites de ses nombreuses analyses. — *Bl. de l'Institut chimique et bactériologique de l'Etat à Gembloux*, 1903, 73, 39-51 ; Avril. (*R. Broquet.*)

P. Buttenberg, *Sur le lait rendu homogène*. On empêche la sépar. de la crème en chauffant le lait à 85° et en le soumettant à une pression de 250 atm., puis le faisant traverser des tubes très minces, augm. la division des globules graisseux. Le proc. GAULIN semble donner les meilleurs résultats. — *Z. Untersuch. d. Nahrungs u. G. Mittel.*, 1903, 6, 964-968 ; 15/10. Hambourg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W.-D. Bigelow, *Viande et produits à base de viande*. Exposé de la méth. off. utilisée aux Etats-Unis pour l'identification, la recherche des altérations. Description des méth. pour la dét. des diverses mat. azotées et amylacées, du nitrate de K., enfin pour la recherche des antiseptiques et des colorants. — *R. internat. falsific.*, 1903, 16, 122-128 ; Sept.-Oct. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G. Popp, *Sur l'appréciation du vinaigre comestible*. L'aut. examine les propriétés que doit présenter le vinaigre suivant qu'il sert à améliorer les aliments en leur donnant une saveur ac., qu'il sert à transformer la nature des aliments alcalins, qu'il sert à conserver les aliments plus ou moins longtemps. La teneur en ac. doit nécessairement être très variable. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1903, 6, 952-956 ; 15/10. Francfort. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Balland, *Composition de quelques condiments des colonies françaises*. Anis étoilé, cannelle, cardamome, curcuma, gingembre, girofle, muscade, piments, poivre, vanille. — *R. internat. falsific.*, 1903, 16, 137-138 ; Sept.-Oct. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Beythien, *Sur les épices*. Ce travail étudie surtout le poivre et ses falsif. — *Z. Untersuch d. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1903, 6, 957-963 ; 15/10, Dresde. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

K. Giesenhagen, *Observations sur la surveillance du commerce des champignons*. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1903, 6, 942-952 ; 15/10. Munich. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Rapport sur le Service d'inspection des denrées alimentaires et des boissons à Leiden en 1902. — *Chemisch. Weekblaad*, 1903, 1, 116-118 ; 28/11. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Lindet, *Etude sur quelques pains anciens*. Le mém. contient une description de pains provenant de Pompéi, des stations lacustres, de tombes égyptiennes, d'Aoste (Isère). — *C. r.*, 1903, 137, 664-666 ; [27/10*]. (*A. Granger.*)

G. Fendler, *Sur quelques fruits et quelques graines contenant de l'huile*. Graines d'*Aleurites moluccana*, 64,4 % ; fruits d'*Acrocomia vinifera*, 48,66 % d'huile dans les graines ; graines de melon de Togo, 43,8 % d'huile. — *Z. Untersuch. d. Nahrungs- u. G. Mittel*, 1903, 6, 1025-1027 ; 15/11. Pharmac. Inst. Univ. Berlin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Beythien, *Sur les sucs de fruits et les marmelades*. Nombreux résultats analytiques, surtout au point de vue du dosage des sucres, concernant les sirops de framboise, de fraise, de groseille, ainsi que les marmelades de fruits purs et mélangés. L'aut. joint aux données analyt. le prix des prod. examinés. — *Z. Untersuch. d. Nahrungs- u. G. Mittel*, 1903, 6, 1095-1118 ; 1/12. Chem. Untersuchungsamt der Stadt Dresden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

O. Haenle et **A. Scholz**, *Sur les corps dextrogyres du miel*. Les dextrines du miel sont multiples et difficilem. fermentescibles, ce qui permet de les isoler ; une partie est insol. dans l'alc. à 87 %. Ces dextrines sont faiblement réductrices ; par inversion, 30 % environ se transforment en comp. réducteur. — *Z. Untersuch. Nahrungs- u. G. Mittel*, 1903, 6, 1026-1031 ; 15/11. Strasbourg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Lucius-L. Van Slyke et **Edwin-B. Hart**, *Changements chimiques dans la formation du fromage lorsqu'il est placé dans différentes conditions*. Voici l'influence des différents facteurs qui interviennent dans la formation du fromage :

1° *Temps*. — La formation des composés azotés sol. dans l'eau s'accroît avec l'âge du fromage; cet accroissement n'est pas uniforme ; il est beaucoup plus rapide dans le début qu'à la fin.

2° *Température*. — La quantité de comp. azotés sol. croît presque régulièrement avec l'élévation de temp., les autres conditions restant uniformes.

3° *Moisissure*. — Les autres conditions restant identiques, il se forme une plus grande quantité de comp. azotés sol. dans l'eau dans un fromage contenant plus de moisissure que dans un fromage en contenant moins.

4° *Grosseur*. — Les fromages de très grandes dimensions forment habituellement des composés sol. beaucoup plus rapid. que les petits, parce que les gros fromages perdent leurs moisissures moins facil. et après la première période de formation ils ont une teneur en eau plus élevée.

5° *Sel*. — Les fromages contenant beaucoup de sel forment les comp. azotés sol. plus lentement que ceux qui en ont moins. Ceci paraît être dû à l'action directe du sel, qui retarde l'activité d'un ou de plusieurs agents de formation du fromage et aussi à sa tendance à réduire les moisissures.

6° *Présure*. — L'emploi de quantités croissantes d'extrait de présure dans la fabrication du fromage produit des quantités croissantes de comp. azotés sol. dans l'eau, dans une période de temps donnée, principalement des comp. tels que la paranucléine, les caséoses et les peptones.

7° *Acide*. — Cet agent paraît être essentiel à la formation des comp. azotés sol. dans la formation normale du fromage; mais l'influence de quantités variables d'ac. n'a pas encore été étudiée. Les aut. examinent aussi les produits transitoires et cumulatifs dans la formation du fromage; l'influence des produits de protéolyse sur le procédé de formation du fromage; pourquoi la moisissure influence le procédé de formation du fromage, le caractère de l'action de l'extrait de présure, la relation de l'acide du fromage à la formation. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 1, 45-61 ; Janvier. (*E. Theulier.*)

A. Nestler, *Courtes communications de la pratique*. Présence de raphides dans les graines de Sabadilla ; sur l'ac. viridique; falsifications des noix muscades, du safran, du poivre de Cayenne, du piment, des clous de girofle, du poivre et de la cannelle. — *Z. Untersuch. Nahrungs- u. G. Mittel*, **1903**, **6**, 1031-1035; 15/11. Untersuchungs-Anstalt für Lebensmittel in Prag. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Lam, *Rapport du chimiste du service de surveillance des denrées alimentaires à Rotterdam pendant la période d'avril à décembre 1902, et de janvier à septembre 1903*. — *Chem. Weekblad*, **1903**, **1**, 167-171 ; 26/12, et **1904**, **1**, 182-186; 2/1 [25/9.1903]. Rotterdam. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

BACTÉRIOLOGIE, HYGIÈNE, DÉSINFECTION

R. Sazerac, *Sur une bactérie oxydante, son action sur l'alcool et la glycérine*. Dans certains vinaigres on rencontre une bactérie oxydante, différente de la bactérie du sorbose, capable d'oxyder la glycérine en la transformant en dioxyacétone. — *C. r.*, **1903**, **137**, 90-92 ; [6/7*], et *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 901-903 ; 5/9. (*A. Granger.*)

M.-W. Beijerinck, *Phénomènes de réduction provoqués par des microbes*. Considérations générales sur la désoxydation ; réduction des sélénites et séléniates, tellurites et tellurates, des nitrates en nitrites et sels ammoniacaux, de l'ac. molybdique, des colorants; réduction des sulfates en hydrogène sulfuré, soufre, sulfites, thiosulfates et tétrathionates ; formation des sulfures. Réduction de l'anh. carbonique par les bactéries non colorées, avec réduction des sulfates comme source d'énergie remplaçant la lumière dans les phén. d'assimilation dans l'obscurité. L'aut. expose d'une manière très nette ses idées sur l'hydrogénase et la réductase, enzymes réductrices qui ne paraissent pas pouvoir se séparer du protoplasme vivant. — *Handel. 9e Nederl. Nat. Geneesk. Congres* (La Haye, Avril 1903), **1903**, 195-218. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. van Delden, *Contribution à l'étude de la réduction des sulfates par les bactéries*. La réduction des sulfates en sulfures se prod. par le *Spirillum* (*Microspira*) *desulfuricans*, en eau douce et salée. L'aut. a isolé cette bactérie par culture ; en culture pure la réduction se produit aussi. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 1re Abt.*, **1903**, **11**, 81-94 ; 27/10. Bakt. Lab. Polytechn. Hochschule in Delft. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. van Delden, *Contribution à l'étude de la réduction des sulfates par les bactéries* (suite et fin). Etude du *Microspira aestuarii;* réd. des sulfates par ces bactéries en cult. pures. La réd. des sulfates par *Microspira desulfuricans* et *M. aestuarii* est un processus anaérobie dans un milieu contenant des sulfates et certaines mat. org., susceptibles de se laisser oxyder par l'O mis en liberté.. Cette réaction a son importance dans l'auto-épuration des eaux résiduaires. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, Abth. II*, **1903**, **11**, 113-119 ; 11/11. Bakteriol. Lab. der Polytechn. Hochschule in Delft. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Letts, Blake et **Totton**, *Sur la réduction des nitrates par les ferments*. Les exp. conduites par les aut. sont: 1° Une étude sur le changement qui a lieu quand AzO^3H est ajouté à l'effluent d'une cuve non stérilisée, et sur la vitesse de ce changement; 2° Action de cultures pures de micro-organismes sur un bouillon contenant AzO^3K. Leurs conclusions sont les suivantes : Le $KAzO^3$ est

décomposé par les ferments; AzO^3H se dégage qqfois comme Az libre, soit comme AzO ou Az^2O. Le caractère général du changem. est celui d'une combustion, l'O du nitrate apparaissant partiellem. ou totalement sous forme de CO^2. Des qq. cas, on a constaté la présence du nitrite. La rapidité est remarquable puisque dans tous les cas essayés la décomp. a lieu en 24h.. La décomposition du nitrate est causée par l'action vitale de certains microorganismes et non par une action chimique ou enzymique. Les aut. ont fait des exp. avec des levures de microorganismes connus comme réducteurs : *B. coli communis* et *B. Lactis aerogenes*. La 1re dégage l'Az d'un nitrate d'une culture de bouillon; la 2e n'a pas d'action. — *Ch. N.*, 1903, 88, 182-183; 9/10. (*Laurent.*)

C. Ulpiani, *Sur la bactérie de l'acide urique*. L'aut. a isolé des excréments du poulet la bactérie qui produit la fermentation de l'ac. urique (découverte par MM. Sestini et Gérard); et il en a étudié les caractères morphologiques et les cultures pures. La bactérie de l'ac. urique se développe bien entre 29° et 42° ; la t. plus favorable est de 37°; à 50°, elle ne se développe pas. L'aut. conclut par des considérations sur le cycle biologique de l'azote. — *Rendiconti* [*R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 236-240; 20/9. — *G.*, 1903, 33, [II], 93-98; 7/10. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

H. Elion, *Sur la fermentation panaire*. Quand la ferment. se prolonge, et quand la masse en ferm. est grande, il arrive que la pâte ne forme pas assez de sucre pour provoquer une fermentat. normale; une add. de sucre suffit pour continuer la fermentat. — *Handel, 9e Nederl. Nat. Geneesk. Congrès* (La Haye, avril 1903), 1903, 218-221. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Schardinger, *Sur les bactéries thermophiles retirées du lait et de divers aliments, et sur quelques produits de transformation que forment ces bactéries dans des cultures contenant des hydrates de carbone, notamment des polysaccharides cristallisés aux dépens de l'amidon.* Long mémoire, impossible à résumer, dont le titre annonce le contenu. — *Z. Untersuch. Nahrung. und. G. Mittel*, 1903, 6, 865-880; 1/10 [avril]. K. K. Allg. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel, Vienne. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Gerda Troili-Petersson, *Etude sur les microorganismes du Herrgardsost suédois*. Historique, prép., description des espèces bactériennes concernant ce fromage. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, Abth. II*, 1903, 11, 120-143; 11/11. Hyg. Inst. Stockholm, Molkereilaborat., Atvidaberg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Desmoulière, *Sur le ferment du salol contenu dans certains laits*. Revendications à propos d'une communication de MM. Miele et Willem, présentée à l'Académie des Sciences le 13/7 1903. — *C. r.*, 1903, 137, 337; [3/8*]. (*A. Granger.*)

H. von Tappeiner, *Action des substances fluorescentes sur les ferments et sur les toxines*. L'act. des subst. fluoresc. sur les infusoires est bien plus énergique en présence de la lumière qu'à l'abri de cette dernière. Ainsi des paramécies sont encore en vie au bout de 200h. dans une solut. de *chlorhydrate d'acridine* au 1:20.000 si on laisse cette préparat. à l'obscurité; au contraire, ils sont tués au bout de 6-10' si l'on opère sous l'act. des rayons solaires, et en 1h. à la lumière diffuse. L'aut. a expérimenté plus. subst. fluoresc. et a obtenu à peu près le même résultat qu'avec l'acridine. Ces subst. exercent une act. tout à fait analogue sur les enzymes et sur les toxines. — *B.*, 1903, 36, 3035-3038; [26/9]. Pharmac. Inst. Münich. (*G. Laloue.*)

Mazé, *Sur la fermentation forménique et le ferment qui la produit*. En examinant le liquide d'un flacon, contenant de l'eau et des feuilles mortes en fermentation forménique, on a pu distinguer un microbe isolé, sphérique ou sous forme d'agrégats d'un aspect mûriforme, qu'à cause de son aspect rappelant une grosse sarcine l'aut. appelle *pseudo-sarcine*.

Des essais d'isolement ont donné des résultats positifs, mais il n'a pas été possible d'obtenir de fermentations avec une semence pure de pseudo-sarcine. On a eu des cultures très actives en l'associant à deux bacilles sporogènes incapables de fournir, isolés ou réunis, CH^4. Comme on a déjà signalé un autre ferment forménique (Omeliansky), il semble donc que l'on puisse prévoir plusieurs formes microbiennes capables de produire CH^4. — *C. r.*, 1903, 137, 887-889; [23/11*]. (*A. Granger.*)

M. Berthelot, *Quelques observations relatives à l'action des vapeurs des composés hydrocarbonés sur les microbes animaux et sur les insectes, et du rôle antiseptique des agents oxydants-oxydables*. La naphtaline n'exerce qu'une action microbicide et insecticide nulle. Les vapeurs des aldéhydes formique, éthylique, benzylique, campholiques sont efficaces comme celles des carbures benzéniques et homologues, de l'essence de térébenthine, de ses isomères et des essences de serpolet, lavande, thym, etc. — *C. r.*, 1903, 137, 953-956; [7/12*]. Paris, Collège de France. (*A. Granger.*)

W. Omeliansky, *Sur la décomposition de l'acide formique par les microbes*. L'aut. provoque la décomp. du formiate de calcium en sol. avec de la peptone, au moyen d'une trace de fumier, et a reconnu dans les cultures la présence d'une bact. spéciale qu'il appelle *Bacterium formicicum*. Ce microbe ressemble beaucoup au *Bacillus methylicus* de Loew, au point de vue morphologique. C'est un anaérobie facultatif; l'aut. décrit des essais de culture et de décomp. en divers milieux; il se dégage CO^2 et H^2. — *C. B. Bakteriol. und Parasitenkunde 2e Abth.*, 1903, 11, 177-189; 9/12. Lab. Kaiserl. experim. Medizin in Petersburg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H.-R. Christensen, *Sur deux nouvelles bactéries dénitrifiantes fluorescentes*. Etude bacté-

riol. du *Bacillus pyocyaneus* et du *Bacillus fluorescens liquefaciens.* — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, 2e *Abth.*, 1903, 11, 190-194; 9/12. Agric. chem. Labor. Univ. Königsberg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Lux, *Sur la teneur en bactéries du lait trait fraîchement.* L'aut. a étudié le lait de 260 vaches et de 95 chèvres, en récoltant le liq. dans des récipients stériles. Le lait est loin d'être stérile; les bactéries rencontrées se répartissent comme suit, dans le nombre total des bactéries trouvées :

	Lait de vache	Lait de chèvre
Staphylococcus mastitis albeis	80 °/o	88 °/o
Staphylococcus aureus	0,3	1
Gallactococcus versicolor	10	6
Bacterium prodigiosum	0,2	0,1
Bacterium luteum	0,2	0,6
Bacterium lactis aerogenes } *Bacterium lactici acidi* } *Bacterium coli communis* }	9	4

— *C. B. Bakteriol. und Parasitenk.*, 2e *Abth.*, 1903, 11, 195-201; 9/12. Neuhausen. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

S.-A. Sewerin, *Sur une nouvelle espèce de bactérie produisant l'arome dans le beurre.* — *C. B. Bacteriol u. Parasitenk*, 2e *Abth.*, 1903, 11, 202-206; 9/12. Lab. bakteriol-agronom. Station der Kaiserlich russischen Akklimatisationsgesellsch. in Moskau. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Gerda Troili-Petersson, *Etudes sur les microorganismes du « Güterkase » suédois.* Les anaérobies sont exceptionnels; le fromage de bonne qual. ne renf. que peu de *Tyrothrix;* les moisissures et *Oïdium lactis* sont rares dans l'int. du fromage et n'ont donc que peu de signification pour la maturation. L'aut. énumère les microbes trouvés parmi des lactiques, des peptonisants, des producteurs de lab.; les *Torula*, les bactéries productrices de gaz sont rares. Les fromages jeunes contiennent souvent des levures, ainsi que des coccus et des bacilles peptonisants. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenk.*, 2e *Abth.*, 1903, 11, 207-215; 9/12. Hyg. Inst. Stockholm und Molkereilabor. Atvidaberg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

O. Adler, *Sur les bactéries ferrugineuses et leurs rapports avec les eaux ferrugineuses naturelles thérapeutiques.* — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenk.*, 1903, 11, 215-220; 9/12. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Guido Q. Ruata, *Analyse quantitative dans la diagnose bateriologique des eaux.* Cette 1re partie contient la discussion de la méth. des dilutions de Miquel. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenk.*, 2e *Abth.*, 1903, 11, 220-224; 9/12. Hyg. Inst. der Kgl. Univ. Bologna. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE AGRICOLE

Eug. Charabot et **G. Laloue,** *Distribution de quelques substances organiques dans le géranium.* Mém. paru aux *C. r.*, 1903, 136, 1467; analysé *Rép.*, 1903.— *Bl.*, 1903, [3], 29, 838-841; 5/8. (*A. Granger.*)

Alex. Hébert et **E. Charabot,** *Influence de la nature du milieu extérieur sur la composition organique de la plante.* En général, les proportions de cendres, matière organique et éléments qui composent la plante sèche sont très voisines les unes des autres quel que soit le sel ajouté au sol; pourtant l'addition des sels aux sols a été favorable, ces sels ayant joué le rôle d'engrais. AzH^4AzO^3 a manifesté des irrégularités dues peut-être à une dose excessive. — *C. r.*, 1903, 137, 799-801; [16/11*]. (*A. Granger.*)

Eug. Charabot et **G. Laloue,** *Production et distribution de quelques substances organiques chez le mandarinier.* L'acidité volatile va en diminuant sensiblement de la tige au bois. Dans un même organe, elle est plus notable quand celui-ci est jeune que lorsque son développement est plus avancé. Mais l'inverse se constate, en valeur absolue, chez la feuille. Il se forme une quantité d'ac. volatil supérieure à celle qui disparaît. Les composés odorants se forment le plus activement lorsque la feuille est jeune; ils sont plus abondants dans la feuille que dans la tige, surtout quand les organes sont jeunes. Plus tard, une nouvelle quantité de méthylanthranilate de méthyle apparaît dans la feuille; le poids de ce corps dans la tige s'accroît aussi, mais dans des proportions moindres. Le poids des terpènes diminue dans la feuille, mais la perte subie est inférieure au gain que réalise la tige. L'essence des feuilles semble s'enrichir pendant la végétation en produits solubles, à l'inverse de ce qui a lieu dans l'essence de tiges. — *C. r.*, 1903, 137, 996-998; [7/12*]. (*A. Granger.*)

C.-G. Hopkins, L.-H. Smith et **E.-M. East,** *La composition chimique de différentes parties du grain de blé.* Les aut. distinguent 6 parties différentes dans un grain de blé : 1o la coiffe de la pointe; 2o l'enveloppe; 3o la partie glutineuse cornée (gluten corné); 4o la partie amylacée cornée (amidon corné); 5o la partie amylacée blanche (amidon de la couronne et amidon de la pointe); 6o le germe.

L'enveloppe contient env. 4 % de protéine; c'est la partie la plus pauvre en protéine. Ensuite viennent la coiffe de la pointe et l'amidon blanc, qui en renf. de 7 à 8 %. L'amidon en contient de 10 à 11 %. Le germe a une composition assez uniforme pour les différents blés: 19,56 à 19,91 % de protéine. Enfin, le gluten corné (couche d'aleurone) est la portion la plus riche, 24,58 %. L'huile est contenue principal. dans le germe (35 %) et dans la couche d'aleurone (5 %); l'enveloppe et la coiffe de pointe en renf. env. 1 %; l'amidon blanc et corné en sont excessivement pauvres (0,25 %). Le germe contient env. 10 % de cendres ou mat. minérales, soit environ 10 fois la moyenne des autres parties. Enfin, le pourcentage des hydrates de carbone est en raison inverse de la somme des autres constituants, il est de 35 % dans le germe, de 70 % dans le gluten corné et de 90 à 95 % dans les autres parties. — *Am. Soc.*, **1903**, **25**, nº 11, 1166-79; Novembre. Univ. of Illinois, Agric. Experim. Station. (*L.*)

J.-A. Widtsoe, *Influence de l'humidité du sol sur la composition chimique de certaines parties des plantes*. Le degré d'humidité du sol a une très grande influence sur la composition chimique des plantes et de leurs diverses parties; les proportions des protéines et de l'extrait non azoté sont particulièrement influencées. D'une manière générale, l'assèchement du sol augmente le pourcentage des protéines et diminue le pourcentage de l'extrait non azoté et de la graisse; l'augmentation de l'humidité produit l'effet inverse. Les variations peuvent atteindre jusqu'à 12 %. dans le blé. — *Am. Soc.*, **1903**, **25**, nº 12, 1234-43; Décembre. Logan, Chem. Lab., Utah. experiment. Station. (*L.*)

G. Ampola et **C. Ulpiani**, *La dénitrification du sol agraire* (II). Les aut. ont poursuivi leurs expériences de culture, et ils confirment leurs conclusions précédentes, c'est-à-dire que le nitrate de calcium est dénitrifié plus difficilement que le nitrate de sodium. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 125-129; 7/10: [27/5]. Rome, Station agraire. (*Rossi.*)

G. Garbarini et **A. Bozzani**, *Quelques notes sur l'utilisation des eaux-mères de sucraterie*. En sucrerie et en distillerie, on a un résidu, l'eau-mère de la séparation du sucrate ou la vinasse, qui contient des qualités intéressantes de potasse et d'azote; pour l'utiliser en agriculture, il faudrait lui donner un état physique tel qu'on puisse le répandre facil. au moyen de semoirs mécaniques et qu'il se conserve sec assez longtemps. Les aut. y arrivent en mélangeant une partie de tourbe avec 3 parties d'eau-mère ou de vinasse conc. à 60° Brix. La pâte est séchée avec les gaz chauds provenant de la cheminée; le produit obtenu est bien pulvérulent et n'absorbe que peu l'humidité. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 110-114; Juillet-Août. (*E. Sellier.*)

B. Sjollema, *Sur l'action de perchlorates présents dans le salpêtre du Chili*. L'aut. confirme ses idées concernant la nocuité des perchlorates pour les végétaux. — *Chemisch Weekblad*, **1903**, **1**, 125-129; 5/12 [Oct.]. Groningen. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Verweij, *Sur les perchlorates du salpêtre du Chili*. Réponse au mém. de B. Sjollema (*Chemisch Weekblad*, **1903**, **1**, 125-129). — *Chemisch Weekblad*, **1903**, **1**, 155-159; 19/12, [8/12]. Rotterdam. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

S. Posternak, *Sur les propriétés et la composition chimique de la matière phospho-organique de réserve des plantes à chlorophylle*. Cet ac. a pour formule $C^2H^8P^2O^9$; il se distingue par ses propriétés des autres combinaisons phosphorées connues. Séché sur H^2SO^4 dans le vide, il se présente sous forme de liquide épais, jaune, sol. dans H^2O, alcool, insol. dans éther, bzn., chlf et ac. acét. glacial. Il est incristallisable ainsi que ses sels. Ses sol. salines pptent par les sels métalliques comme les phosphates; Fe^2Cl^6 en ppte de l'ac. libre et $AgAzO^3$ donne un ppté blanc. Avec le réactif molybdique, on n'a de réact. qu'à chaud si la solut. est étendue; il se produit du phosphate molybdo-ammoniacal. Les sol. conc. donnent un ppté blanc sol. dans H^2O, mais insol. dans $HAzO^3$ ($D = 1,2$). La mixture magnésienne ppte un sel amorphe. Les sol. des sels phospho-organiques dissolvent des quantités notables de sels neutres de Mg, Ca, Mn insol. dans H^2O; elles pptent d'une manière imparfaite les solut. neutres ou ac. des albuminoïdes. — *C. r.*, **1903**, **137**, 337-330; [3/8*]. (*A. Granger.*)

S. Posternak, *Sur la constitution de l'acide phospho-organique de réserve des plantes vertes et sur le premier produit de réduction du gaz carbonique dans l'acte de l'assimilation chlorophyllienne*. Cet ac. phospho-organique, chauffé avec les acides minéraux étendus, est déc. quantitativement en inosite et H^3PO^4. Ce serait un ac. anhydro-oxyméthylène-diphosphorique : O.[CH(H).O.PO.(OH)^2]^2. — *C. r.*, **1903**, **137**, 439-444; [24/8*]. (*A. Granger.*)

J. Marek, *Sur le suc laiteux de l'Asclepias syriaca L.* Le suc laiteux de l'*Asclepias syriaca L.* possède, au moment de la floraison, une densité de 1,0278 à 1,0352. Sa partie aq. est décomp. par les microorganismes, avec pptation d'une masse blanche caséeuse. Le suc se coagule par ébull. Dilué avec bcp d'eau, il se ppte égal. une mat. blanche, caséeuse, qui devient visqueuse par compression.

Le résidu sec du suc est d'environ 17 %, dont 6 % sol. dans l'eau et 11 % insol. dans l'eau (1 % sol. dans l'éther). Des 10 % restants, 1,5 % constitue du caoutchouc pur et 8,3 % sont sol.

dans l'alcool à 98 °/₀ bouillant. Cette dernière partie est formée principal. de deux groupes de substances.

Le premier groupe comprend surtout deux éthers : un éther acétique $C^{30}H^{49}.C^{2}H^{3}O^{2}$ et un éther butyrique $C^{28}H^{45}.C^{4}H^{7}O^{2}$. Le second groupe renferme des éthers des mêmes ac., mais avec un nombre moindre d'at. de C, probablement $C^{28}H^{46}O^{2}$, $C^{29}H^{48}O^{2}$, $C^{24}H^{40}O^{2}$, $C^{20}H^{34}O^{2}$. Les dér. hydroxylés préparés avec ces éthers paraissent être homologues, mais on n'a pu savoir s'il s'agissait d'alcools ou de phénols. Ils donnent facil. avec l'ac. nitrique des dér. nitrés, ce qui indique plutôt des hydroxyles aromatiques.

On peut remarquer que le radical $C^{30}H^{49}$ de la principale substance de ce suc ne possède qu'un at. d'H de plus que la formule du caoutchouc $C^{30}H^{48} = (C^{5}H^{8})^{6}$. L'aut. poursuit ses recherches sur ce suc. — *J. pr.*, 1903, [2], 68, nº 9, 385-416; 12/11, et nº 10, 449-63; 27/11. Agram. (*L.*)

Arm. Gautier, *L'arsenic existe-t-il dans tous les organes de l'économie animale.* L'aut. critique des expériences de M. Gab. Bertrand publiées aux *A. ch.*, 1903, [7], 28, 242; et analysées *Rép.*, 1903. Il fait remarquer que sa manière d'opérer est accompagnée d'une série de contrôles et de précautions pour éviter tout apport d'As. Si son contradicteur a trouvé plus d'As que lui dans certains corps: corne de bœuf, jaune d'œuf, c'est qu'il y a eu introduction possible d'As, pas dans les expériences de l'aut., mais bien dans celles de M. Gab. Bertrand. — *C. r.*, 1903, 137, 295-301; [3/8*]. Paris, Fac. de Médecine. (*A. Granger.*)

Gab. Bertrand, *Sur l'existence de l'arsenic dans l'œuf des oiseaux.* L'aut. a trouvé que l'œuf de poule contient des quantités appréciables d'As ; c'est le jaune qui est le plus riche. Sur 1/200 de mgr trouvé en moyenne dans un seul œuf, depuis la moitié jusqu'aux 2/3 appartiennent au jaune. Dans le mém. on trouvera les résultats des séries d'expériences entreprises sur 16 œufs. As se retrouve dans l'œuf d'oie. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 790-794 ; 5/8. (*A. Granger.*)

Emm. Pozzi-Escot, *Sur la production d'hydrogène sulfuré par les extraits d'organes et les matières albuminoïdes en général.* $H^{2}S$ provient d'un phénomène de nature diastasique. — *C. r.*, 1903, 137, 495-496 ; [28/9*]. (*A. Granger.*)

Jean Gautrelet, *De la présence de l'acide lactique dans les muscles des Invertébrés et des Vertébrés inférieurs.* La présence d'ac. lactique peut être mise en évidence dans les muscles de *Scyllium canicula*, par extraction à $H^{2}O$. Les eaux de lavage sont portées à l'éb. pour coaguler les albumines et le liq. filtré, conc. et additionné d'acétate de Pb. est filtré. Le filtrat, débarrassé de Pb par $H^{2}S$, est évaporé. La créatine se sépare. Les eaux-mères acidulées par $H^{2}SO^{4}$ et agitées à l'éther cèdent de l'ac. sarcolactique. — *C. r.*, 1903, 137, 417-418 ; [17/8*]. (*A. Granger.*)

H.-C. Sherman, *Influence de la diète, de l'exercice musculaire et de la perte de sommeil sur la formation de l'acide urique chez l'homme.* Chez les athlètes professionnels comme chez les sujets à habitudes sédentaires, l'élimination de l'ac. urique dépend en premier lieu des aliments consommés et de leur quantité ; toutefois, dans la diète au pain et au lait, de grandes variations de consommation ne semblent produire que peu de modific. dans l'élimination de l'ac. urique. Chez les athlètes professionnels bien entraînés, l'exercice musculaire ardu et prolongé n'a qu'une faible influence sur la formation et l'élimin. de l'ac. urique, sinon indirectement en excitant l'appétit pour les mets stimulants comme les extraits. Un manque de sommeil prolongé a également très peu d'influence. — *Am. Soc.*, 1903, 25, nº 11, 1159-66 ; Novembre. New-York, Havemeyer Lab., Columbia Univ. (*L.*)

H. Labbé, *La nature et l'appréciation de la réaction alcaline du sang.* Les variations pathologiques observées dans l'alcalinité totale semblent provenir surtout des variations de l'alcalinité basique, conclusion conforme aux théories qui tendent à accorder une grande part aux ptomaïnes, leucomaïnes dans la production des phénomènes d'auto-intoxication. — *C. r.*, 1903, 137, 384-385 ; [10/8*]. (*A. Granger.*)

M. Molliard et **H. Coupin**, *Influence du potassium sur la morphologie du Sterigmatocystis nigra.* La privation du potassium entraîne des modific. des app. cornidiens. — *R. gén. bot.*, 1903, 15, 401-405 ; 15/10. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Hérissey, *Recherches chimiques et physiologiques sur la digestion des mannanes et des galactanes par la séminase chez les végétaux.* Les conclusions du long mém. de l'aut. sont les suivantes : un ferm. sol., ou un ensemble de ferm. sol., la séminase, prod. sur les mannanes et les galactanes de l'albumen corné de cert. graines de légumineuses, les mêmes transform. que dans l'hydrolyse par les ac. min. étendus bouillants ; il se prod. du mannose et du galactose. La transform. a été faite avec les ferm. sol. extraits de diverses plantes, Champignons, Légumineuses, Orchidées ; les rendements sont tels que la méth. peut servir à prép. le mannose. Les rech. sur la séminase de graines au repos et de tubercules d'Orchidées autorisent à adm. que dans la plante vivante les mannanes et les galactanes se transf. en mannose et galactose ; mais comme ces deux sucres ne se trouvent pas dans les plantes, l'aut. admet qu'ils sont immédiat. utilisés. — *R. gén. bot.*, 1903, 15, 345-368, 15/8 ; 369-392, 15/9 ; 406-417, 15/10 ; 444-464, 15/11. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Julius Stoklasa et **F. Czerny**, *Contribution à l'étude des enzymes produisant la fermentation isolée des cellules des animaux supérieurs.* Les aut. ont isolé des organes les plus divers (muscles, foie, poumon, etc.) des animaux supérieurs des enzymes possédant un pouvoir fermentatif qu'elles manifestent même en présence de désinfectants, ce qui exclut toute intervention des bacté-

ries. Les organes sont hachés très finement et la bouillie obtenue est filtrée sous une pression de 350 atm. Le suc qui s'écoule, débarrassé de tout débris de cellules, est ppté par l'alcool. Le ppté contient l'enzyme, qu'on fait ensuite agir sur des sol. stérilisées d'hexoses ou de disaccharides avec toutes les précautions d'asepsie. Une fermentation énergique se déclare rapid., qui se prolonge pend. 1 ou 2 jours. Elle est presque terminée au bout de $36^{h.}$, alors qu'une fermentation parallèle avec des bactéries n'a pas encore atteint son point culminant. — *B.*, **1903**, **36**, nº 16, 4058-69; 12/12, [19/11]. Prague, phys.-chem. Versuchsstation der k. k. bœhm. techn. Hochschule. (*L.*)

J.-E. Abelous et **J. Aloy**, *Sur l'existence, dans l'organisme animal, d'une diastase à la fois oxydante et réductrice.* Il existerait dans l'organisme animal un ferment oxydo-réducteur, dissociant les combinaisons oxygénées, en agissant comme réducteur et portant l'oxygène libéré sur des substances oxydables en fonctionnant alors comme oxydant. Ce double rôle le fait apparaître comme l'agent des échanges respiratoires élémentaires. — *C. r.*, **1903**, **137**, 885-887; [23/11*]. (*A. Granger.*)

Arm. Gautier, *L'arsenic existe-t-il normalement dans tous les organes de l'économie animale ?* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1904**. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 913-920; 5/10. (*A. Granger.*)

E.-B. Hart et **W.-H. Andrews**, *L'état du phosphore dans certaines matières alimentaires et sous-produits animaux avec mention spéciale à la présence sous formes inorganiques.* Les matières alimentaires d'origine végétale ne contiennent pas de quantités appréciables de phosphore à l'état de combinaison inorganique. Les aliments animaux, tels que le foie et le sang desséché, sont aussi presque exempts de cette forme de phosphore. La farine de viande commerciale, capable de renfermer des quantités variables d'os, contient du phosphore ino.ganique provenant de la quantité d'os ajoutée. Les graines germées sont riches en phosphore organique soluble. La germination s'étendant pendant une période de deux semaines sur de l'avoine, du blé et du froment ne transforme pas le phosphore organique en phosphore inorganique. — *Am.*, **1903**, **30**, nº 6, 470-485; Décembre. (*E. Theulier.*)

J. Ville et **Moitessier**, *Sur la séparation des principes décomposant l'eau oxygénée, contenus dans les hématies*, L'action décomposante des globules rouges est due en partie à la mat. color. du sang, en partie à des principes contenus dans le stroma globulaire et se comportant comme des zymases. On isole ces principes à l'aide du phosphate de Ca formé au sein de la liqueur : A $50^{cc.}$ de sang défibriné, laqués par 9 fois leur vol. d'H^2O, on ajoute $20^{cc.}$ d'une sol. à 10 % de $CaCl^2$ et goutte à goutte $30^{cc.}$ d'une sol. à 10 % de $Na^2H.PO^4$. On recommence ce traitement, puis on laisse déposer et on renouvelle encore deux traitements analogues. Ce ppté est lavé et séché dans le vide; il est très actif sur H^2O^2. Traité par le citrate d'AzH^4 à 3 % ou H^2O acidulée par ac. acét., il donne des liq. qui décomp. H^2O^2. On peut extravaser ce ferment en même temps que l'hémoglobine sans qu'il y ait solut. du stroma globulaire. En agitant du sang défibriné avec de l'éther ou du chlf. on a, après filtration sur papier, puis sur bougie, un liquide coloré et actif; d'autre part, en traitant $100^{cc.}$ de sang de bœuf défibriné par $100^{cc.}$ H^2O et additionné, après 2 à $3^{min.}$, de $25^{cc.}$ de solut. NaCl à 25 %, on voit les globules réapparaître avec leur forme et leur contour, mais décolorés. En pptant du phosphate de Ca au sein de la liqueur, on obtient la séparation presque complète des stromas globulaires et le liquide, après simple filtration sur papier, est très actif sur H^2O^2. Il faut admettre que, lorsqu'on traite le sang par H^2O, le ferment qui, en dehors de l'hémoglobine, décomp. H^2O^2, s'extravase des globules en même temps que la matière colorante, — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 978-982; 5/10. (*A. Granger.*)

N. Tarugi, *Manière de se comporter du sperme avec les solutions de chlorure mercurique.* Le chlorure mercurique ppte du sperme les spermatozoïdes et la spermine, que l'on peut reconnaître même après longtemps par le microscope. — *Boll. Chim. Farm.*, **1903**, **42**, 577-579; Septembre. Pise, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

Propriétaire-Gérant: George F. JAUBERT

IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

L. Quennessen, *Sur un nouveau brûleur à gaz*. Le mém. décrit un brûleur à essais d'Au et Ag ; une fig. le représente. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 998-999 ; 5/10. (*A. Granger.*)

J.-M. Pickel et **C.-B. Williams**, *Un moufle pratique en asbeste ou en graphite*. Les aut. ont construit de petits moufles, en asbeste ou en graphite, qui se placent sur le verre d'un bec à gaz ARGAND, et qui sont très commodes pour les incinérations, les déterminations de cendres, le grillage ou la volatilisation. — *Am. Soc.*, **1903**, **25**, n° 12, 1277-80 ; Décembre. Chem. Lab. of the North Carolina Dep. of Agric. (*L.*)

J.-F. Eijkman, *Sur un appareil pour la détermination des poids moléculaires par l'élévation du point d'ébullition*. L'app. se comp. simplement de deux tubes : l'un, ext., assez long, servant à chauffer, au moyen d'une subst. volatile, le tube int., dans lequel se trouve la sol. à examiner et dans lequel plonge le thermomètre. L'app. ne nécessite l'emploi ni de bouchons ni de réfrigérants spéciaux. — *Chemisch Weekblad*, **1903**, **1**, 47-50 ; 24/10. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Zikes, *Un nouvel appareil à agitation pour les travaux physiologiques de fermentation*. — *C. B. Bakteriol. und-Parasitenkunde*, 2e *Abt.*, **1903**, **11**, 107-108 ; 27/10. Gährungs-physiol. Lab. der œst. Versuchsst. Brauind. in Wien. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE.

H. Wilde, *Sur la décomposition des substances élémentaires en leurs composants et l'activité moléculaire spontanée du radium*. L'aut. renvoie à ses notes publiées (*Manchester Lit. and Philos. Soc.*, **1903**, 6/10), où certaines lacunes apparaissaient dans ses tables, depuis remplies par Sc, Ge, He, Arg, Neon, Krypton et Xenon. Les propriétés remarquables du Ra réalisent les prédictions faites par l'aut. La production de l'hélium au moyen du Ra confirme égalem. les prévisions de l'aut. dans le cas des séries H^{2n} et ce résultat peut conduire à la résolution des membres les plus élevés des autres séries en leurs composants. L'activité moléculaire spontanée du Ra confirme l'hypothèse de l'activité moléculaire spontanée des subst. endothermiques. — *Ch. N.*, **1903**, **88**, 190 ; 16/10. (*Laurent.*)

Trillat, *Exemples de la complexité de l'action catalytique des métaux ; influences activantes et paralysantes*. Cu se prête à l'oxydation des vapeurs d'alcools ; certaines expériences de déshydrogénation réussissent bien en présence de Pt. Par contact avec Cu et Pt on peut produire des actions condensantes ; ainsi un mél. $CH^3.OH$ et H.COH donne du méthylal. A 400°, au contact de toile de Cu, le méthylal se décomp. en aldéhyde et alcool. Dans certains cas, ces diverses actions peuvent se superposer, par exemple, avec la diméthylaniline. La présence de certains métaux active l'action catalytique de Cu ; celle d'autres métaux peut la diminuer. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 941-943 ; 5/10. (*A. Granger.*)

B.-D. Steele, *Etude dynamique de la réaction de* FRIEDEL *et* CRAFTS. L'aut. a effectué la synthèse de la phényl-tolyl-cétone en partant du chlorure de benzyle et du toluène et celle du phényltolylméthane en partant du toluène et du chlorure de benzyle en présence du chlorure ferrique ou du chlorure d'Al. Il a trouvé que, dans la synthèse d'une cétone en partant d'un hydrocarbure et d'un chlorure d'acide, l'explication de PERRIER et de BŒSEKEN est plausible, si le chlorure d'aluminium n'est pas en excès. En présence d'un excès d'agent de condensation, la réaction devient bimoléculaire : ce fait a lieu aussi en présence de chlorure ferrique. La synthèse du phényltolylméthane est une réaction unimoléculaire, qu'on emploie le chlorure ferrique ou le chlorure d'Al., réaction due à l'action du toluène sur un composé fourni par les chlorures organiques et métalliques. — *Proc.*, **1903**, **19**, 209-210 ; 14/11. (*Ed. Salles.*)

A.-E. Dunstan et **W. Jemmett**, *Note préliminaire sur la viscosité de mélanges liquides*. Dans le cas d'un mélange d'acétate d'éthyle et de benzène ou de sulfure de carbone et de benzène, la viscosité semble être une propriété d'addition. Avec un mélange de benzène et d'alcool éthylique, un minimum fut obtenu quand il y avait 6 % d'alcool. Avec l'alcool éthylique et l'eau, la viscosité augmente à mesure que croît le % de chaque corps et présente un maximum pour 55, 83 % d'alcool. — *Proc.*, **1903**, **19**, 215-216 ; 14/11. (*Ed. Salles.*)

1. Les extraits paraissant dans le *Répertoire* étant sans exception rédigés spécialement à son usage, leur reproduction *même avec indication de source*, est interdite.

P. Lemoult, *Les chaleurs de combustion des composés organiques, considérées comme propriétés additives. Alcools et phénols. Ethers-oxydes. Aldéhydes et acétones.* L'aut. donne une série de déterminations faites en vue de vérifier les conventions numériques exposées par lui précédemment; voyez *Rép.*, 1903, 3, 338. — *C. r.*, 1903, 137, 515-517; [5/10*]. (*A. Granger.*)

P. Lemoult, *Sur le calcul de la chaleur de combustion des acides organiques, de leurs anhydrides et des éthers-sels.* L'aut. montre par les chiffres qu'il présente qu'il a pu, à l'aide des conventions déjà proposées par lui, évaluer avec assez de concordance les chaleurs de combustion des composés organiques ne contenant que H, O, C. L'écart avec les mesures directes n'a pas dépassé 1/100. — *C. r.*, 1903, 137, 656-658; [27/10*]. (*A. Granger.*)

W. Robertson, *Etudes de cryoscopie comparée* (I). *Les acides gras et leurs dérivés en sol. phénolique.* — *Proc.*, 1903, 19, 223; 14/11. (*Ed. Salles.*)

A. Vandenberghe, *Contribution à l'étude de la dissociation des corps dissous.* Les p. mol. que donne l'ébullioscopie ne corresp. pas touj. avec les p. théoriques. La dissoc. des corps dissous augm. avec le point d'éb. du dissolv., et l'assoc. augm. avec les conc. En opérant en prés. d'un corps étranger, on ne trouve pas d'analogie complète entre la dissoc. gazeuse et le dédoubl. des groupements mol.; la subst. inerte exerce une pression sur les él. dissociés. L'aut. admet que l'assoc. mol. est du domaine de la cohésion plutôt que de celui de l'affinité chimique. — *Bl. Acad.* (Bruxelles), 1903, 908-947; 10/10, [1/8]. Univ. de Gand, Labor. chim. générale. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

B.-C. Burt, *Tensions de vapeur des solutions d'acide sulfurique.* Extension des expériences de Regnault. — *Proc.*, 1903, 19, 224; 14/11. (*Ed. Salles.*)

Mme N.-P. Richter-Rjevskaïa, *Sur la tension de vapeur du brome dans les solutions d'ac. bromhydrique.* L'aut. a étudié les changements qu'éprouve la tension de vapeur du Br par sa dissol. dans la sol. aq. de HBr. Les expér. se rapportent à la tempér. de 30°; les sol. de HBr employées étaient $HBr.5H^2O$, $HBr.7H^2O$, $HBr.10H^2O$, et la conc. de Br a varié de 0 à 100 %. La tension de vapeur de Br est 254^mm. de Hg à 30°. Pour la sol. dans $HBr.10H^2O$, la tension reste presque const. dans l'intervalle de 100 à 60 % de Br; ensuite, à mesure que la proport. de Br diminue, la tension baisse rapidement, plus rapidement que ne le veulent les lois de Raoult et de Henry. Ceci indique que, pour des conc. de 100 à 60 % de Br, la sol. n'est pas homogène, mais contient deux phases liquides, bien qu'il n'y ait pas séparation en deux couches et que les gouttelettes de Br soit invisibles à l'œil nu; par centrifugation, on a séparé le liq. en deux portions inégalement riches en Br. Les deux autres sol. présentent des particularités analogues, mais les intervalles d'inhomogénéité sont plus resserrés, car la solubilité de Br dans HBr est d'autant plus grande que la sol. de HBr est plus conc.; la diminution de la tension se montre pour des proport. de Br plus grandes. A partir de la lim. d'inhomogénéité, la diminution de la tension est plus forte que ne le veut la loi de Raoult, ce qui indique une action chimique entre Br et HBr. — Ж., 1903, 35, 441. Saint-Pétersbourg, Lab. de l'Ens. supérieur des femmes. (*Corvisy.*)

Werner von Bolton, *Sur l'illumination des électrodes et sur une nouvelle méthode de spectroscopie.* Si on plonge, sans intercalation de résistance, dans de l'H^2SO^4 aq., deux pôles, dont l'un, le pôle —, est une spirale de cuivre de 3^mm., et l'autre un crayon de charbon, raccordés à une source de 110^v., le pôle positif se recouvre d'une lumière jaune, et sa surface se polit par cette action. La spirale de cuivre servant de cathode n'est le siège d'aucun phénomène particulier; mais, si on renverse le sens du courant, le graphite devient le siège d'une lumière blanche brillante, qui donne un spectre continu; si on opère de même avec une cathode de cuivre par ex., la lumière bleue brillante donne cette fois-ci le spectre du cuivre, à côté de celui de l'hydrogène. De cette manière, on peut opérer suivant l'aut. pour des métaux divers dont on obtient ainsi directement des spectres exclusivement métalliques; l'électrolyte peut être à volonté H^2SO^4 aq. 1 : 20 ou $HAzO^3$ aq. 1 : 4. — L'aut. décrit en détails les dispositifs les plus commodes, et donne à ces appareils le nom de « chromoscopes métalliques ». L'avantage de cette méthode consisterait en ce qu'on obtient des spectres exempts de lignes autres que celles du métal, exception faite pour celles de l'H, qui sont facilement reconnaissables et qui peuvent servir de point de repaire pour la définition des autres; on est à l'abri des lignes de l'air et des lignes d'éléments de combinaison.

L'aut. donne un grand nombre de spectres obtenus pour les métaux purs et aussi pour certains alliages tels que laiton ou alliage monétaire de nickel. La méthode est très sensible et il suffit de quelques dizaines de milligrammes d'un composé du métal cherché par litre d'électrolyte; l'aut. donne un tableau relatif à cette sensibilité pour les différents éléments. En dehors des particularités relatives à la méthode, l'aut. énonce la loi suivante: en général, la couleur de la lumière cathodique des éléments métalliques est, pour chaque groupe du système périodique, fonction du poids atomique; les longueurs d'onde des couleurs sont en rapport inverse des poids atomiques. Hoppe a préconisé une méthode plus ou moins analogue, qui consiste à amener des solutions salines dans les lueurs de la pointe de platine de l'interrupteur Wehnelt; outre que cette méthode exige un ampérage beaucoup plus élevé que celle de l'auteur, elle ne livre point de spectres exclusivement métalliques. — Les deux méthodes ne sont donc qu'en apparence identiques. — *Z. für Electroch.*, 1903, 9, 913-922; 19/11, [24/10]. Charlottenbourg, Siemens et Halske. A. G. (*O. Dony.*)

B.-D. Steele et **D.-Mc Intoch**, *Conductibilité de substances dissoutes dans certains gaz liquéfiés.* Etude de la manière dont se comportent des solutions salines dans l'acide chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfhydrique et l'hydrogène phosphoré. — *Proc.*, 1903, 19, 220-221; 14/11. (*Ed. Salles.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

J.-Mc Crae, *Action de l'acide chlorique sur l'acide iodhydrique*. Ce travail confirme les résultats obtenus par Bray (*J. Physical Chem.*, 1903, 7, 192). — *Proc.*, 1903, 19; 14/11. (*Ed. Salles.*)

W. T. Cooke, *Réduction de l'acide hydrazoïque*. Ce travail montre qu'il est impossible en employant des agents réducteurs de rompre la chaîne hydrazoïque et que cette chaîne ne présente aucune tendance à se saturer par addition de deux atomes d'hydrogène. — *Proc.*, 1903, 19, 214-215; 14/11. (*Ed. Salles.*)

L. Francesconi et **G. Bresciani**, *Nouvelle méthode pratique de préparation du chlorure de nitrosyle*. Les méthodes employées jusqu'ici pour la préparation du chlorure de nitrosyle ne sont pas pratiques, et donnent des produits impurs. Le procédé des aut. se fonde sur la réaction entre le chlore et l'oxyde d'azote purs et anhydres, à la t. de 40-50°, en présence de charbon de sang séché à 150°. Le produit obtenu est un gaz dont la composition et le poids mol. correspondent à la formule AzOCl; il se liquéfie par le refroid. et donne un liquide rouge qui se solidifie en crist. jaunes; F. — 61° à — 60°, Eb. — 5°,6 à 751mm.. Sa t. critique est 163-164°. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincèi*, 1903, [5], 12, [II], 75-80; 19/7. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*) 61.

Otto Ruff, *Préparation de la sulfamide*. Les méthodes indiquées jusqu'ici donnent ou bien de mauvais rendements, ou bien les matières premières employées sont assez difficiles à préparer pour ne pas permettre la production de grandes quantités de sulfamide. L'aut. propose la modification suivante au procédé de Traube (*B.*, 25, 2472, et 26, 610). Dans un flacon d'1l. à large goulot, on sature, en refroidissant bien, 400gr. de chlf avec AzH^3; ensuite, en agitant, on fait arriver goutte à goutte un mél. à parties égales de chlf. et de chlorure de sulfuryle jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus de bruissement au moment où la goutte arrive au contact de la solut. saturée. On sature alors à nouveau par AzH^3 et continue à ajouter le chlorure jusqu'à ce qu'on ait consommé 100gr.. On sature alors une dernière fois par AzH^3 et laisse 24h. au repos. On décante le chlf. et sèche à 100° le ppté formé jusqu'à ce qu'il ne sente plus que faiblement l'ammoniaque. On broie ensuite dans un mortier avec 3 fois le poids de sable et l'on extrait pendant 5 ou 6h. à l'appareil Soxhlet au moyen de l'éth. acétique. On obt. de la sorte de 8 à 9gr. de sulfamide pure, ayant 93° (corr.) comme F. — *B.*, 1903, 36, 2900-2901; [4/8]. I Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

E.-J. Russell, *La réaction du phosphore et de l'oxygène* (I). Les conclusions auxquelles arrive l'aut. sont les suivantes : Il faut une faible quantité d'eau pour que le phosphore s'oxyde; une trop grande quantité de vapeur d'eau retarde la réaction. En présence d'un excès d'eau, il se forme de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène. Le phosphore et l'oxygène modérément séchés réagissent sous toutes les pressions essayées, et la réaction ne présente pas de faux équilibre; en présence d'un gaz inerte, ce même phénomène a lieu, avec cette différence que, lorsque la pression arrive au-dessous de 500mm., l'oxydation ne subit pas d'accroissement jusqu'à ce que tout l'hydrogène soit absorbé; auparavant, la réaction semble être unimoléculaire.

Lorsque le phosphore s'oxyde dans l'oxygène humide, l'oxydation ne commence pas jusqu'à ce que la pression soit moindre de 500mm.; quand elle a lieu, elle est plus lente; de plus, il se forme de l'ozone H^2O^2, et, en présence de l'azote, du nitrite et du nitrate d'ammoniaque.

Si la pression de la vapeur d'eau est de 4 à 5mm., au lieu de 16 à 20, la courbe indiquant la vitesse ne diffère pas beaucoup de celle obtenue en l'absence d'eau. — *Proc.*, 1903, 19, 207-208; *Soc.*, 1903, 83, 1263-1284; Décembre. Wye, South Eastern Agricultural College. (*Ed. Salles.*)

M. Berthelot, *Sur l'état du carbone vaporisé*. Le C, vaporisé dans les lampes à incandescence et déposé sur les parois de l'ampoule, ne contient ni graphite ni diamant. De même, les filaments qui les ont fournis sont constitués par du C amorphe. — *C. r.*, 1903, 137, 589-594; [19/10*]. Paris, Coll. de France. (*A. Granger.*)

H. Baubigny et **P. Rivals**, *Action de l'acide borique sur les iodures; son emploi pour la séparation de l'iode des iodures en présence de bromures et chlorures*. $B(OH)^3$ agit à froid sur les iodures en donnant HI, tandis qu'il n'a d'action sur les sol. sat. des bromures et des chlorures qu'à chaud. En faisant intervenir une action oxydante, I est mis en liberté. Avec MnO^2 provenant de la réduction de $KMnO^4$ par l'alcool, on obtient de bons résultats. On introduit dans un ballon la solut. saline $B(OH)^3,2MnO^2,H^2O$ et l'on chauffe au b.-m. Une fois I enlevé, on peut enlever Br par $CuSO^4$ et $KMnO^4$. — *C. r.*, 1903, 137, 650-653; [27/10*]. (*A. Granger.*)

K.-A. Hofmann et **F. Hochtlen**, *Sur les polysulfures cristallisés des métaux lourds*. Les aut. ont étudié les polysulfures platino et auro-ammoniques. — *B.*, 1903, 36, 3090-3092; [11/8]. Chem. Lab. Akad. Wissensch. Munich. (*G. Laloue.*)

Alex. d'Anselme, *Relations entre la solubilité de la chaux en présence des alcalis et la caustification des carbonates alcalins*. Au point de vue de la caustification des carbonates alcalins, les expériences de l'aut. montrent que le rendement peut être entravé : 1° par les teneurs ascendantes en alcali caustique; 2° par les t. élevées des solut. qui diminuent la solubilité de la chaux. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 936-939; 5/10. (*A. Granger.*)

Alb. Colson, *Action du chlore sur l'acétate de baryum*. En saturant de Cl une dissolution de

6gr.$BaCO^3$ dans 100cc. ac. acét., à la t. ordinaire, on a après repos un dépôt d'acéto-chlorure de Ba $2[BaCl.C^2H^3O^2 + C^2H^4O^2]$. — *C. r.*, 1903, 137, 680-681 ; [27/10*]. (*A. Granger.*)

K.-A. Hofmann et **F. Zerban**, *Sur le thorium radioactif.* La radioactivité des préparations thoriques est en rapport avec la teneur en uranium des minerais qui ont servi à les obtenir. — *B.*, 1903, 36, 3093-3096; [13/8]. Chem. Lab. Akad. Wissensch. Munich. (*G. Laloue.*)

Kuriloff, *Sur la composition du peroxyde de zinc.* L'aut. revendique la priorité de l'obtention des types de peroxyde de Zn décrits par M. DE FORCRAND; il conclut que les oxydes supérieurs types admis par ce savant ne sont que des formes d'oxydations intermédiaires. Pour lui, le peroxyde de Zn répond à celui de Cd ; il est du type $MO^2M(OH)^2$. — *C. r.*, 1903, 137, 618-619 ; [19/10*]. (*A. Granger.*)

F.-A.-H. Schreinemakers, *L'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de plomb.* L'ac. sulfurique attaque le chlorure de Pb en produisant HCl; la réaction est réversible selon les conditions de l'exp.. A t. constante la réaction dépend de la pression de HCl. Si la pression de HCl dépasse une certaine limite, il se produit le système $PbCl^2 + H^2SO^4$; en dessous de cette limite, notamment à l'air libre, on a le syst. $PbSO^4 + 2HCl$. L'aut. dét. la limite à diverses t.. — *Chemisch Weekblad*, 1903, 1, 81-89; 14/11. [Oct.] Leiden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Pélabon, *Sur la fusibilité des mélanges de soufre et de bismuth.* BiS et Bi peuvent se mélanger intimement une fois fondus et donner des liquides homogènes dont les points de solidification sont compris entre 255° et 685°. S'il y a excès de S, il reste du S non combiné. — *C. r.*, 1903, 137, 648-650 ; [27/12*]. (*A. Granger.*)

A. Chilesotti, *Sur la réduction électrolytique des solutions acides d'anhydride molybdique et sur quelques composés du trichlorure de molybdène* (I). L'aut. emploie une cathode de mercure et une anode de platine, séparées par un diaphragme poreux. Le liquide cathodique est une sol. chlorhydrique d'anhydride molybdique, le liquide anodique est HCl dilué. Il fait l'électrolyse avec une densité de courant de 1-2 amp. par dm. carré, à la t. ordinaire, en faisant passer dans le liquide cathodique un courant de CO^2. La sol. devient d'abord bleue, ensuite jaune, brune, rouge, et enfin verte; mais la sol. verte est instable et devient facil. rouge. L'une et l'autre contiennent le *trichlorure de molybdène*, dont elles sont deux formes diverses.

La sol. rouge donne avec les chlorures alcalins des sels doubles analogues à ceux du trichlorure de chrome. L'aut. expose les méthodes employées pour l'analyse de ces composés. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 22-26 ; 5/7 : [21/6]. Turin, Lab. d'électrochimie du Musée ind. ital. (*Rossi.*)

A. Chilesotti, *Sur la réduction électrolytique des solutions acides d'anhydride molybdique et sur quelques composés du trichlorure de molybdène* (II). L'aut. décrit les composés doubles du trichlorure de molybdène avec les chlorures alcalins, cités dans le mémoire précédent. Il a analysé les composés : K^3MoCl^6 ; $Rb^2MoCl^5.H^2O$; $Cs^2MoCl^5.H^2O$; $(AzH^4)^2MoCl^5.H^2O$. Ce sont des sels rougeâtres, cristallisés ; ceux de K et d'AzH^4 sont très sol. dans l'eau froide, ceux de Rb et de Cs y sont peu sol. Les sol. aq. se décomposent lentement; elles donnent des réactions caractéristiques avec plusieurs sels métalliques, et sont décolorées par les oxydants. Les sol. des sels doubles dans l'ac. sulfurique conc. sont vertes. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 67-73 ; 19/7 Turin, Lab. d'électrochimie du Musée ind. ital. (*Rossi.*)

Allen Rogers et **E.-F. Smith**, *Dérivés d'acides inorganiques complexes* (III). Les aut. ont cherché à préparer des dér. d'ac. inorganiques complexes contenant des dioxydes. La méthode générale de préparation est la suivante : 30gr. de paratungstate d'Am., dissous dans 700cc. d'eau, sont bouillis 10h. en présence d'un excès de l'hydrate de l'oxyde particulier à combiner; puis on ajoute 2gr. de phosphate d'Am et on fait bouillir pend. 2h.; enfin, on ajoute 8gr. de métavanadate d'Am, réduits en hydrate de trioxyde, et on fait bouillir encore pend. 2h..

Les aut. ont obt. ainsi des silicoso-, titanoso-, zirconoso-, thoroso- et stannoso-vanadicophosphotungstates d'Am, bien crist. en octaèdres noirs, dont ils indiquent la composition. — *Am. Soc.*, 1903, 25, nº 12, 1223-27 ; Décembre. John Harrison Lab. of. Chem., Univ. of Pennsylvania. (*L.*)

Allen Rogers et **E.-F. Smith**, *Dérivés d'acides inorganiques complexes* (IV). 30gr. de paratungstate d'Am sont bouillis pend. 6h., puis on ajoute 6gr. de trioxyde de vanadium et on continue l'ébull. pend. 2h.. Il se dépose un *vanadico-tungstate* $3(AzH^4)^2O.V^2O^3.8WO^3.10H^2O$, très sol. dans l'eau. D'autre part, du vanadate d'Am est réduit par SO^2 en prés. d'H^2SO^4 et la sol. est pptée par l'ammoniaque; le ppté est ajouté à une sol. bouillante de paratungstate d'Am. On obt. alors des crist. d'un *vanadoso-tungstate* $5(AzH^4)^2O.2V^2O^4.14WO^3.13H^2O$. — *Am. Soc.*, 1903, 25, nº 12, 1227-29; Décembre. John Harrison Lab. of Chem., Univ. of. Pennsylvania. (*L.*)

Mlle **C.-W. Balke** et **E.-F. Smith**, *Dérivés d'acides inorganiques complexes* (V). Les aut. ont cherché à préparer une série de sels complexes du type $R^2O.xM^2O^3.yWO^3$. En faisant bouillir de l'hydrate d'alumine fraîch. ppté avec du paratungstate d'Am, on obt. un aluminico-tungstate d'ammonium, $3(AzH^4)^2O.Al^2O^3.9WO^3.4H^2O$. Une sol. ammoniacale de ce sel est précipitée par le nitrate d'Ag. avec formation du sel $11Ag^2O.21(AzH^4)^2O.4Al^2O^3.36WO^3$. En faisant bouillir du métahydrate de bismuth avec du para-tungstate d'Am pend. 2j., il se dissout en partie et il se dépose par refroid. une huile jaune, qui se prend en un verre jaune; c'est le bismuthico-tungstate d'ammonium $3(AzH^4)^2O.2Bi^2O^3.11WO^3.10H^2O$. Une sol. sat. de ce dernier est ppté par KBr avec format. de bismuthico-tungstate de potassium $3K^2O.2Bi^2O^3.11WO^3.5H^2O$; on peut obt. encore un sel de

strontium de même form. — *Am. Soc.*, **1903**, **25**, n° 12, 1229-34; Décembre. John Harrison Lab. of. Chem., Univ. of Pennsylvania. (*L.*)

G.-T. Beilby, *Intensification de l'action chimique par les émanations de l'Au et du Pt.* Quand une feuille d'Au ou de Pt est chauffée sur une plaque en verre dans une atm. contenant les produits de combustion du gaz de houille, un halo est formé sur la surface du verre environnant la feuille. Ce halo ne consiste pas en particules métalliques, mais principalement en produits de décomposition du verre. L'intensité de l'attaque aux autres parties chauffées n'est pas à comparer avec celle qui est en contact avec le métal. L'action chimique à laquelle le halo est dû est donc directement influencée par la présence du métal chaud. La décomposition du verre dans le voisinage des métaux chauds paraît être le cas d'une action chimique intensifiée ou accélérée par l'énergie des particules chaudes émises par le métal. Il semblerait alors que les cas d'action catalytique du Pt peuvent reposer sur l'existence d'émanations actives enveloppant le catalyseur et pas simplement sur le contact des molécules des réactifs avec sa surface. — *Ch. N.*, **1903**, **88**, 178-179; 9/10. (*Laurent.*)

Henri Moissan et **Guillaume Manchot**, *Préparation et propriétés d'un siliciure de ruthénium.* — *B.*, **1903**, **36**, 2993-2995; [7/8]. Lab. Chim. gén. Sorbonne. Paris. (*G. Laloue.*) 63

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique théorique

V. Ipatief, *Sur la décomposition de l'alcool éthylique sous l'influence de divers catalyseurs.* En attendant la publication d'un travail plus étendu lorsque ses expériences sur divers alcools seront terminées, l'auteur, au sujet d'un mémoire récent d'Ehrenfeld sur la décomp. de l'alcool éthylique, annonce que, si l'on fait passer des vapeurs d'alcool absolu dans un tube de verre contenant de la poudre d'Al et chauffé vers 600°, il se forme, outre l'éthylène et l'aldéhyde acétique, un carbure diéthylénique, le divinyle CH^2:CH CH:CH^2, en quantité appréciable. Ce carbure a été isolé à l'état de tétrabromure; 136gr. d'alcool ont donné 8gr. de ce tétrabromure. — *Ж.*, **1903**, **35**, 449. Saint-Pétersbourg, Académie d'Artillerie. (*Corvisy.*)

V. Ipatief et **B. Ogonovsky**, *Sur l'union des acides halohydriques en solution dans l'acide acétique avec les carbures éthyléniques.* Les aut. ont constaté que l'union de l'isobutylène avec HBr en sol. dans l'eau ou dans l'ac. acétique ne donne pas le même résultat. Dans le premier cas, on obtient, conformément à la règle de Markovnikof, le bromure $(CH^3)^2CBr.CH^3$, entièrement sol. dans l'eau bouillante avec formation de triméthylcarbinol et d'isobutylène. Dans le second cas, ce bromure est toujours mélangé d'un isomère insol. dans l'eau bouillante; ce dernier, décomp. par KOH alcool., fournit de l'isobutylène et de l'oxyde d'éthyle et d'isobutyle $C^2H^5.O.CH^2.C(CH^3)^2$; il ne peut avoir que la structure $(CH^3)^2CH.CH^2Br$. Ce résultat s'obtient avec des isobutylènes préparés par des procédés différents et en particulier avec des isobutylènes qu'on a le droit de considérer comme purs et exempts d'isomères. Sous l'influence de l'ac. acétique, l'union de HBr et de l'isobutylène se fait donc de deux façons différentes. — *Ж.*, **1903**, **35**, 452. Saint-Pétersbourg, Académie d'Artillerie. (*Corvisy.*)

L. Bouveault et **Wahl**, *Préparation des éthers nitriques.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1903**, **3**, 463. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 596-598; 5/10. (*A. Granger.*)

L. Bouveault et **A. Wahl**, *Préparation des éthers nitreux des alcools.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1903**, **3**, 462. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 958-960; 5/10. (*A. Granger.*)

L. Bouveault et **Wahl**, *Sur les éthers isonitroso-maloniques.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1904**. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 960-963; 5/10. (*A. Granger.*)

L. Bouveault et **A. Wahl**. *Action du peroxyde d'azote sur les éthers isonitrosomaloniques.* Ce mém. développe les faits exposés dans une note publiée aux *C. r.*, concernant la transformation des éthers isonitrosomaloniques en éthers mésoxaliques, analysée *Rép.*, **1904**. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 963-965; 5/10. (*A. Granger.*)

V. Grignard, *Sur un mode de préparation du diéthylacétate de méthyle.* On dissout 11gr.,5 Na dans 70gr. méthanol, on ajoute 1/2 mol. d'éther acét. et 1/2 mol. CH^3I et chauffe à reflux pendant deux heures. On traite par H^2O, après dist. de $CH^3.OH$, et le produit est traité par CH^3I et le méthylate de Na. On obtient le diéthylacétacétate de méthyle, c'est un liq. incol. Eb. 206°-207°, sous 750mm. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 954-955; 5/10. Lyon Inst. chim. (*A. Granger.*)

W. Autenrieth et **A. Brüning**, *Sur la fixation des mercaptans sur les nitriles.* Les aut. montrent qu'on peut préparer un grand nombre de chlorhydrates d'iminothioéthers d'après la méthode décrite par Pinner et Klein (*B.*, **11**, 1825) pour l'obtention de l'éth. benzimido-thioamylique. Il suffit, lorsqu'on fait passer HCl dans le mélange de nitrile et de mercaptan, de bien refroidir et d'opérer à l'abri de toute humidité. Les prod. de cette réact. sont en général solides; on les réduit en poudre en les triturant sous l'éther. Quelques-uns de ces chlorhydrates sont assez stables; sous l'act. de NaOH, les éth. sont mis en liberté: mais ces derniers ne peuvent se conserver: ils se décomposent rapidement pour former le nitrile et le mercaptan. Les aut. décrivent un grand nombre de ces nouveaux éth. — *B.*, **1903**, **36**, 3464-3469; [12/10]. Méd. Abteil. Univ. Lab., Freiburg i/B. (*G. Laloue.*)

L. Maquenne, *Recherches sur l'isoglucosamine.* L'isoglucosamine se convertit sous l'action de l'hydrogène naissant en un mél. de deux bases stéréo-isomères : la *d*-glucamine et la *d*- mannamine. Ce fait confirme l'existence d'une fonction α cétonique dans la mol. d'isoglucosamine et montre que cette base se comporte vis-à-vis des agents réducteurs comme le *d-fructose*. La *d*-glucosamine n'est pas attaquée sensiblement par l'amalgame de Na, probablement par suite de sa nature aldéhydique. — *C. r.*, **1903**, **137**, 658-660 ; [27/10*]. (*A. Granger.*)

Martin Krüger et **Pierre Bergell**, *Contribution à la synthèse de la choline.* Les aut. donnent un mode de préparat. du prod. dont on part pour obtenir la choline, c'est-à-dire du *bromure de triméthyl-aminobromoéthylium*, $Br(CH^3)^3Az.CH^2.CH^2.Br$. Pour cela on fait passer des vapeurs sèches de triméthylamine dans 500gr. de bromure d'éthylène chauffés à 110-120°. Le *picrate* corresp a pour F. 158-159°. On obtient le bromhydrate de la choline d'après cette réaction : $Br(CH^3)^3Az.CH^2.CH^2Br + H^2O = Br(CH^3)^3Az.CH^2.CH^2(OH) + Br.$, en chauffant pendant 4h. à 160° une solut. aqueuse à 4 °/o du bromure de triméthylaminobromoéthylium. Les F. des sels d'Au et de Pt du chlorhydrate de choline varient suivant la rapidité avec laquelle on a atteint la temp. de 160°. — *B.*, **1903**, **36**, 2901-2904 : [7/8]. Med. Klinik, Breslau. (*G. Laloue.*)

V. Grignard, *Sur le mode de scission des combinaisons organo-magnésiennes mixtes. Action de l'oxyde d'éthylène.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1903**, **3**, 396. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 944-948 ; 5/10. (*A. Granger.*)

V. Grignard, *Action du chlorure d'éthyloxalyle sur les combinaisons organo-magnésiennes.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1903**, **3**, 394. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 948-953 ; 5/10. (*A. Granger.*)

L. Francesconi et **U. Cialdea**, *Sur les anhydrides nitreux-organiques.* Par l'action du chlorure de nitrosyle sur l'acétate d'argent, on obtient l'*anhydride nitreux acétique* : $CH^3.COOAg + AzOCl = CH^3.CO.O.AzO + AgCl$. En distillant avec précaution le produit de la réaction au dessous de 40°, on obtient un liquide jaune facil. décomposable à la lumière, et dont les vapeurs chauffées donnent lieu à des explosions.

Les aut. se proposent d'appliquer leur méthode à la préparation d'autres anhydrides mixtes de l'ac. nitreux et d'ac. organiques. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], **12**, [II], 74-75 ; 19/7. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

L. Ganassini, *Réaction caractéristique de l'acide tartrique libre.* Lorsque l'on fait bouillir une sol. aq. d'ac. tartrique avec du minium, on filtre, et on fait bouillir le liq. filtré avec un excès de sulfocyanure de potassium, il se forme après repos un ppté noir de sulfure de plomb. L'aut. a essayé plusieurs ac. organiques, et il a trouvé que l'ac. tartrique est le seul qui donne cette réaction. — *Boll. Chim. Farm.*, **1903**, **42**, 513-516 ; Août. Pavie, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

Cantoni et **Veratietti**, *Propriétés chimiques et physiques des malates alcalino-terreux.* Expériences sur la pptation des malates alcalino-terreux par l'action des chlorures sur une sol. ammoniacale d'ac. malique. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 139-145 ; 7/10 : [4/6]. (*Rossi.*)

A. et **L. Lumière** et **F. Perrin**, *Action de la chloracétamide sur quelques amines.* En faisant agir la chloracétamide sur une amide du type $R.AzH^2$ ou $R.R'.AzH$, il y a élimination de 1mol. HCl et le radical $— CH^2.CO.AzH^2$ se fixe sur l'AzH de l'amine. Les aut. donnent les constantes physiques des benzamide, parachlorophényl, oxyphényl, méthoxyphényl, β-naphtyl-aminoéthanamides et de la phénylène-diaminoéthanamide qu'ils ont préparées. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 966-967 ; 5/10. (*A. Granger.*)

Franz Kunckell, *Sur le propylbenzène et sur quelques-uns de ses homologues.* Les p-propényltoluènes et les buténylbenzènes ont des propriétés identiques, mais on sait que les propénylbenzènes diffèrent sensiblement par leur Eb. et par leur D. Récemment Klages a prétendu que ces différences étaient dues à ce que le propénylbenzène de Kunckell était souillé par la présence de 10 ou 15 °/o de propylbenzène. Cette supposition, d'après l'aut., n'est pas fondée ; il montre en effet qu'en fractionnant 3 fois un mél. de 9gr. de propénylbenzène (Eb. 167-170°) et de 1gr. de n-propylbenzène (Eb. 156-157°), on peut facilem. isoler à nouveau 6gr. du 1er composé. Ces 6gr. donnent presque théoriquement la quantité de dibromure qu'ils doivent fournir, ce qui montre qu'ils ne doivent contenir que des traces de la combinaison saturée. — *B.*, **1903**, **36**, 3033-3034 ; [13/8]. Chem. Inst. Univ. Rostock. (*G. Laloue.*)

C. Harries, *Complément au mémoire sur les oxydations au moyen de l'ozone* (voy. *B.*, **36**, 1933). *Sur la façon de se comporter de l'ozone vis-à-vis de l'iodobenzène.* Lorsqu'on fait passer pend. qq. temps de l'O ozonisé dans de l'iodobenzène, il y a format. d'*iodosobenzène*, $C^6H^5.I : O$. L'aut. profite de cette courte communicat. pour revenir sur ce qu'il a dit à propos de l'act. de l'*ozone sur les aldéhydes*. Parmi ces derniers, les ald. aliphatiques ne sont presque pas oxydés par l'ozone pour former les ac. corresp. : mais par contre avec les aldéh. aromat. on constate la transf. lente du groupe CHO en COOH. Ainsi le benzaldéhyde, sous l'act. de l'ozone, est à peu près transf. en ac. benzoïque. Cependant il n'est pas encore établi si dans ce cas l'oxydat. est due à l'ozone ou bien si elle est due à l'oxygène qui l'accompagne. — *B.*, **1903**, **36**, 2996-2997 ; [15/8]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

C. Harries et **A.-S. de Osa**, *Sur un phénylbutène.* Pour préparer ce prod. les aut., appliquant la méth. de Harries, réduisent au moyen de Na + alcool la *benzalacétoxime*, $C^6H^5.CH : CH.$

C(: Az.OH).CH³, pour former le 1-phényl-3-aminobutane, puis ils distillent le phosphate de ce dernier. — *B.*, 1903, 36, 2997-3002; [15/8]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

A. W. Crossley, *3 : 5-Dichloro-1 : 1 : 2-triméthyl-Δ-2 : 4-dihydrobenzène.* Correction se rapportant à un mémoire paru *Soc.*, 1901, 79, 144. Le corps obtenu n'est pas celui signalé par l'aut. dans l'action de PCl^5 sur la triméthyldihydrorésorcine; c'est un *dichlorotriméthylbenzène.* — *Proc.*, 1903, 19, 227; 14/11. (*Ed. Salles.*)

M. Gomberg et **G.-T. Davis,** *Sur l'acétate de triphénylméthyle.* Les aut. montrent que le corps obt. par Hemilian, puis par Allen et Kölliker, dans l'act. du chlorure d'acétyle sur le triphénylcarbinol ou son éther éthylique, n'est pas l'acétate de triphénylméthyle, mais simplement le triphénylchlorométhane. Les aut. ont prép. l'acétate de triphénylméthyle $(C^6H^5)^3C.CO^2.CH^3$ par l'act. de l'acétate d'Ag sur le triphénylchlorométhane; c'est un corps crist., sol. dans les solv. organ., F. 86-87°. — *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 12, 1269-74; Décembre. Ann Arbor (Michigan). (*L.*)

M. Gomberg, *Sur l'existence possible d'une classe de corps analogues au triphénylméthyle.* L'aut. a appliqué la réact. qui sert à la préparation du triphénylméthyle (act. d'un mét. sur le triphénylchlorométhane) à d'autres subst. analogues: p-ditolylphénylchlorométhane, tritolylchlorométhane, p-trinitrotriphénylchlorométhane, etc. Dans tous les cas, le 1er stade de la réact. est le même: il se prod. instantanément une color. jaune, caractéristique de la format. du comp. non sat.; mais, de même qu'avec le triphénylméthyle, l'O de l'air prod. une oxydation, suivie d'une décoloration. Dans un seul cas, l'aut. a pu isoler le prod. d'oxydation. Il poursuit ses recherches dans cette voie.— *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 12, 1274-77; Décembre, Ann Arbor (Michigan). (*L.*)

Félix B. Ahrens et **Waldemar Blümel,** *Sur quelques sous-produits de la fabrication de l'aniline.* — *B.*, 1903, 36, 2713-2716; [17/7]. Lab. Univ. Breslau. (*G. Laloue.*)

F. Sélivanof, *Sur un nouveau chlorhydrate d'aniline.* L'aut. a obtenu un chlorhydrate d'aniline contenant 2 mol. de $C^6H^5AzH^2$ pour 1 mol. de HCl. Le moyen le plus facile de le préparer, c'est d'évaporer sur CaO une sol. de $C^6H^5zAH^2$ dans une sol. aq. de $C^6H^5AzH^2.HCl$. On obtient de longues aiguilles incolores, sol. dans l'eau. Ce sel s'effleurit à l'air ou en présence de SO^4H^2 et laisse une poudre de $C^6H^5AzH^2.HCl$; l'éther et les solvants analogues produisent la même décomp.— Avec les autres acides (HBr; HI; $HAzO^3$; H^2SO^4; $C^2H^2O^4$), l'aut. n'a pu obtenir de sels anormaux d'aniline. Les autres amines aromatiques étudiées: toluidine, diphénylamine, méthylaniline, diméthylaniline, n'ont pas fourni de sels anormaux. — Ж., 1903, 35, 436. Novaïa Alexandria, Institut agronomique et forestier. (*Corvisy.*)

Frédéric Reverdin et **Pierre Crépieux,** *Chloruration de la p-amido- et de la p-oxy-o'-p'-dinitrodiphénylamine, au moyen du chlorate de soude et de HCl.* Mémoire paru aussi dans les *Arch. Sc. phys.*, (Genève), [4], 16, 257. — *B.*, 1903, 36, 3262-3271; [24/10]. (*G. Laloue.*)

J. Allain-Le Canu, *Action de la phénylhydrazine sur les bromures et iodures alcooliques.* Mém. paru aux *C. r.* (l'aut. donne ici en plus des mesures cristallographiques), analysé *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 968-974; 5/10. (*A. Granger.*)

R.-F. Weinland et **H. Lewkowitz,** *Sur le sulfoperoxyde de benzène,* $C^6H^5.SO^2.O.O.SO^2.C^6H^5$. Ce prod. peut être préparé selon le mode d'obtention des peroxydes d'ac. carboniques. On agite 4gr. de sulfochlorure de benzène avec une solut. de 6gr. de peroxyde de Na dans 50gr. environ d'eau glacée et l'on arrête d'agiter lorsque le chlorure est dissous. Le peroxyde aussitôt après se rassemble à la surface du liq., sous forme d'une masse cireuse. On le sépare, le lave à l'eau et à l'alcool, puis fait cristall. dans l'éther. Rendt 10 °/o de la quantité théorique.

Prismes incolores, se colorant cepend. en j. au-dessus de 20°, même dans l'air sec et finalem. se liquéfiant en une masse brune. — Insol. dans H^2O, peu sol. dans l'alc.; fac. sol. dans chlf. et éth. Se décomp. brusquem. à 53-54° ou sous l'act. d'une compression brusque. Le peroxyde ajouté à une solut de KI met immédiatement de l'I en liberté. — *B.*, 1903, 36, 2702-2703; [17/7]. Lab. Univ. Tübingen. (*G. Laloue.*)

E. Bourgeois et **K. Petermann,** *De l'influence du soufre et des groupes sulfurés sur l'ordre de substitution des atomes d'hydrogène dans les noyaux cycliques. Action de l'acide sulfurique sur le sulfure de phényle.* En faisant agir H^2SO^4 sur le sulfure de phényle, pour dét. l'influence du soufre sur l'aptitude des at. de H à la substitution par les group. sulfuriques, les aut. ont constaté que les at. d'H en para par rapport au S du sulfure de phényle sont le plus facilement substitués à chaud; à froid ce sont les at. d'H en ortho. En méta, les at. d'H semblent résister. — *Bl. Acad.* (Bruxelles), 1903, 948-956; 10/10. Liège, Institut de chim. générale. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Bourgeois et **K. Petermann,** *Sur quelques dérivés du sulfure de phényle.* Les aut. ont prép. l'ac. di-p- sulfurique du sulfure de phényle très hygroscopique, le chloroanhydride F. 159°, l'éth. méthylique F. 97° et après qq. semaines à 118°, la di-p- sulfamide $S(C^6H^4.SO^2.AzH^2)^2$ F. 195°, la sulfanilide F. 215°,5, l'ac. di-p-sulfureux F. 107°, le di-p-thiol F. 278°, l'anh. di-p-chlorosulfonique de la sulfobenzide, l'anh. di-o-chlorosulfonique du sulfure de phényle. — *Bl. Acad.* (Bruxelles), 1903, 957-970; 10/10. Liège, Inst. de chim. générale. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Decker et **B. Solonina,** *Sur les matières colorantes nitrosophénoliques* (II). Les aut. continuent leurs études sur la série thymolique; dans le même mémoire, Decker rend compte des résultats observés en commun avec S. Gadomska sur des mat. color. nitrosophénoliques à constitu-

tion plus simple. Les nuances des mat. colorantes dérivées du phénol, de l'o-crésol et du thymol sont presque les mêmes. Il n'y a pas format. de mat. color. indophénoliques à partir du p.-crésol, du carvacrol, de l'ac. salicylique ou des o- et p-nitrophénols. Les aut. indiquent ens. les réact. colorées des phénols avec l'ac. azoteux en sol. SO^4H^2 conc. Ils ont ainsi trouvé que : 1° Les phénols ayant la posit. para libre donnent, avec format. préalable de nitrosophénol, des imides quinophénoliques qui se dissolv. en bleu dans SO^4H^2 conc. En diluant ensuite avec H^2O, on obt. la coul. r. ou violette des indophénols, tandis que les sels alcalins sont colorés en bleu. 2° Lorsque la position ortho par rapport à l'H en para est occupée par un substituant important, comme cela a lieu pour le carvacrol, la réact. précédente peut être masquée. Dans certains cas, des groupem. acides (COOH ou AzO^2) peuvent agir de même, quelle que soit leur position. — *B.*, 1903, 36, 2886-2894 ; [27/7]. Lab. Univ. Genève. (*G. Laloue.*)

R. Meyer et **Oskar Spengler**, *Sur la constitution des sels de phtaléine.* — *B.*, 1903, 36, 2949-2967 ; [3/8]. Techn. Hochsch. Braunschweig. (*G. Laloue.*)

Richard Meyer, *Fluorescence et constitution chimique.* — *B.*, 1903, 36, 2967-2970. Lab. anal. und techn. Chem. Braunschweig. (*G. Laloue.*)

C. Loring Jackson et **Horace-C. Porter**, *Sur l'action de l'aniline sur la tétrabromoorthobenzoquinone.* Si on fait agir l'aniline sur la tétrabromoorthobenzoquinone en sol. alcool., le premier produit obtenu devrait être la dianilinedibromoorthoquinone; mais cette substance ayant une grande tendance à former des composés d'addition, le produit obtenu en premier est son composé avec l'aniline $C^6Br^2(C^6H^6AzH)^2O^2.C^6H^5AzH^2$, en aig. brun clair, F. avec décomp. 121°-124° ; plus tard, on obtient son composé avec l'alcool $C^6Br^2(C^6H^6AzH)^2O^2C^2H^5OH$, en feuillets jaunes, F. avec décomp. 142°. Ces composés d'addition sont très instables ; le dérivé avec l'aniline est transformé en celui avec l'alcool par un contact de qq. minutes avec de l'alcool. Ils sont décomposés lentement à 60° et à 70° dans un mélange de bzn. et de ligroïne. Le meilleur procédé pour obtenir la dianilinedibromoorthobenzoquinone est de traiter son composé d'aniline par digestions répétées dans un mélange de bzn. et de ligroïne. Elle crist. en aig. rouge pourpre foncé, F. 160°. Elle se combine facil. à l'aniline dissoute dans le bzn. ou avec l'alcool pour donner des composés d'addition. Si on traite soit le composé lui-même, soit ses produits d'addition par un mélange d'aniline ou de sels d'aniline et d'alcool, à froid ou à chaud, on forme une nouvelle substance cristall. en feuillets brillants, F. 173°, qui est le dianilinebromoquinonanile ; ce composé traité à froid par SO^2 donne le dianilineparaquinonanile, F. 202-203°. Les aut. décrivent le produit de réduction de l'éther hexa-bromoorthoquinopyrocatéchine; ils prouvent qu'il contient un groupe hydroxyle puisque le traitement avec le chlorure de benzoyle donne un éther monobenzoïque. — *Am.*, 1903, 30, n° 6, 518-537 ; Décembre. (*E. Theulier.*)

Hans von Liebig, *Condensation du benzile avec la résorcine.* (*II° Communicat. provisoire.* Voyez aussi *B.*, 32, 2333.) Lorsqu'on chauffe assez longtemps à 150-230° du benzile avec de la résorcine, sans addition d'un agent de condensation, il se forme un magma contenant 5 nouveaux corps. 1° *la lactone dioxytriphénylméthanecarbonique*, $C^{20}H^{14}O^3$ ou $C^{40}H^{30}O^6$, les nombres fournis par l'analyse correspondant mieux avec cette dernière formule ; crist. dans l'alcool ; F. 168° ; le dérivé acétylé crist. dans l'alc. en tablettes rhombiques de F. 120° ; le dérivé diacétylé F. 161° ; le dérivé dibenzoylé F. 208°. Cette lactone se dissout difficilem. dans AzH^3, plus fac. dans une lessive de soude bouill. avec ouverture de la chaîne lactonique. L'*ac. libre*, $C^{40}H^{34}O^8 + 2H^2O$, crist. en prismes dans l'éth. ; en aig. dans H^2O. Le sel disodique crist. dans l'eau avec $4H^2O$ soit en aig., soit en paillettes, soit en prismes. Le sel dipotassique de même, mais dans l'alc. il crist. avec addition de 4 mol. C^2H^5OH. En chauff. la lactone en tube scellé avec HCl, il se forme un corps rouge possédant une fluoresc. verte lorsqu'on le dissout dans les alcalis. — 2° Une *combinaison* $C^{38}H^{26}O^4$ crist. dans l'alc. en tabl. bl. F. 229° ; peu sol. dans l'alc., presqu'insol. dans les alcalis. — 3° Une *combinaison* $C^{20}H^{14}O^3$ crist. dans l'alc. en prismes rhombiques F. > 330°. — 4° L'*éth. résorcinique* $C^{12}H^{10}O^3$ de Barth et Weidel (voyez *B.*, 10, 1464), sol. dans les alcalis en br. avec fluoresc. vert foncé. — Enfin 5° l'*éth. résorcinique* $C^{24}H^{18}O^8$, égalem. signalé par ces deux derniers aut. et sol. dans les alcalis avec une fluorescence bleue. — *B.*, 1903, 36, 3046-3051 ; [14/8]. Lab. f. angew. Chem. Munich. (*G. Laloue.*)

Hans von Liebig et **Hugo Hurt**, *Condensation du benzile avec la résorcine* (III° Communicat. provisoire). Lorsqu'on chauffe en présence de KOH ou de K^2CO^3 des quantités équimoléculaires de benzile et de résorcine, on obt. les 6 corps nouveaux suivants : 1° La *combinaison* $C^{40}H^{30}O^6$ avec un rend^t de 70 %; c'est une poudre rouge foncé. — 2° La *comb.* $C^{40}H^{28}O^5$; aig. ou poudre rouge peu sol. dans les solv. org.; mieux sol. dans des mélanges de ces derniers et développe alors une fluoresc. verte. L'aut. décrit de nombreux dérivés de cette comb. — 3° De l'ac. benzoïque (Rend^t 5 %). — 4° La *comb.* $C^{20}H^{14}O^3$ crist. dans l'alc. en tables rhombiques ou en prismes, de F. > 330°, identique avec le produit 3 du mémoire précédent (il est à remarquer que cette comb. a les propriétés de la résorcine sans être identique avec elle). — 5° Une comb. identique avec le composé 1 du mémoire précédent. — Enfin 6° de l'ac. résorcylique. — *B.*, 1903, 36, 3051-3054 ; [14/8]. Lab. f. angew. Chem. Munich. (*G. Laloue.*)

V. Grignard, *Sur l'alcool phényléthylique primaire.* Cet alcool a été obtenu par action du polyoxyméthylène commercial sur le benzylchlorure de Mg, au b.-m. pendant deux jours. On décomp. par H^2O glacée, neutralise par H^2SO^4 dilué et entraîne à la vapeur. En épuisant à l'éther les eaux, on extrait un liquide dont on fractionne un liq., Eb. 219°-220° sous 752^{mm}, F. 33°, $D^{15,7}$ 1,0389, le phényléthanol. Chauffé à 150° avec de l'anhydride acét., il donne l'acétate. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 953-954 ; 5/10. Lyon, Inst. chim. (*A. Granger.*)

Carl Bülow et **Ernest Nottbohm**, *Sur les dicétones et les tétracétones obtenues à partir de la p-amidoacétophénone.* — *B.*, **1903**, **36**, 2695-2700; [18/7]. Chem. Lab. Univ. Tübingen. (*G. Laloue.*)

Adolphe Baeyer et **Victor Villiger**, *Dibenzylacétone et triphénylméthane* (III). Voyez aussi *B.*, 35, 1189 et 3013. Nous ne pouvons que mentionner les titres des divers chapitres de ce long mémoire : 1° Hexanitrotriphénylméthane. 2° o-amino-vert-malachite. 3° Phényldianisylcarbinol, diphénylanisylcarbinol et leurs dérivés. 4° Benzaurine et diphénylquinométhane. Enfin 5° Anhydro-p-aminotriphénylcarbinol. — *B.*, **1903**, **36**, 2774-2796; [3/8]. Chem. Lab. Akad. Wissensch. Munich. (*G. Laloue.*)

K. Auwers et **O. Schrœter**, *Contribution à la connaissance du p-oxytriphénylcarbinol et de ses dérivés.* — *B.*, **1903**, **36**, 3236-3254; [14/8]. Chem. Inst. Greifswald. (*G. Laloue.*)

Franz Sachs et **Herrmann Lœvy**, *Rectification au sujet du triphénylcarbinol.* Le corps, F. 55°, décrit récemment (*B.*, 36, 1589) par les aut. sous le nom de *triphénylcarbinol*, a été depuis reconnu comme étant du *dibenzyle* impur. Les aut. ont obtenu le véritable triphénylcarbinol par act. du benzylbromomagnésium sur l'éth. phénylacétique; il a pour F. 114°. Il convient, pour le moment, de rayer les indications publiées par les aut. sur le triphénylcarbinol, de même celles relatives au *tritolylcarbinol* qui, lui aussi, semble ne pas avoir été pur. — *B.*, **1903**, **36**, 3236; [15/8]. (*G. Laloue.*)

G. Schrœter, *Action de CO^2 sur le bromure de phénylmagnésium* La synthèse de l'ac. benzoïque a été effectuée par Zelinski (*B.*, 35, 2692). Lorsque dans cette réact. on remplace l'iodobenzène par du *bromobenzène*, on constate que le résultat n'est pas tout à fait analogue. L'aut. dissout 40gr. de C^6H^5Br dans 120gr. d'éth. et décomp. par 6,2gr. de tournure de Mg + une parcelle d'iode. Lorsque Mg est dissous, on fait passer CO^2 pend. 3/4 d'h., puis on agite la masse cristalline avec SO^4H^2 dilué additionné de glace pilée. Il y a alors séparation de 1,5gr. d'une poudre cristalline qui est une *comb. moléculaire de benzophénone et de triphénylcarbinol*, $(C^6H^5)^2C(OH).O.C(C^6H^5)^3$; insol. dans les ac., les alcal., l'éth. acét., l'éth. de pétr., l'éth.; sol. dans bzn., chlf. et sulfure de carbone; F. 165°. La solut. mère contient un prod. huileux qui fut fractionné entre 13-14mm. Entre 100 et 130° il passa 1gr. de *diphényle*, puis 2,5gr. de *benzophénone* entre 130 et 190°; enfin le résidu, également volatil sans décomposit., paraissait constitué par du *triphénylcarbinol*. D'après son odeur, le prod. de la réact. contenait aussi du *phénol*, qui paraît s'être formé suivant la réact. décrite par Bodroux (*C. r.*, **136**, 158) par fixation de O sur C^6H^5MgBr. En opérant dans des conditions peu différentes, il se forme, en plus des corps susmentionnés, un composé crist. dans l'alc. en prismes, F. 81°, et dont la constitution est encore à déterminer. — *B.*, **1903**, **36**, 3005-3007; [1/8]. Chem. Inst. Univ. Bonn. (*G. Laloue.*)

A. Bistrzycki et **B. Zurbriggen**, *Sur un o-crésyldiphénylcarbinol et son anhydride quinoïde.* Les aut. ont prép. l'o-crésyldiphénylcarbinol $(C^6H^5)^2C(OH).C^6H^3(OH)CH^3$, par décomp. de l'ac. o-crésyldiphénylacétique avec H^2SO^4 conc.; prismes jaunes, très sol., F. 107-108°, donnant un éther diméthylique, F. 91-92°, par l'act. de HCl gaz. sur une sol. méthylalcoolique. Le carbinol est réduit par Zn en sol. acétique en o-crésyldiphénylméthane $(C^6H^5)^2.CH.C^6H^3(OH)CH^3$, crist. incol., F. 100°.

Chauffé à 60° pend. 30h., le carbinol perd H^2O en se transform. en un anhydride quinoïde, le 7:7-diphényl-2-méthylquinométhane $(C^6H^5)^2C:C^6H^3(CH^3):O$, tables crist. orange, sol. dans bzn., F. 176°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3558-64; 7/11. Fribourg (Suisse), I Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

A. Bistrzycki et **C. Herbst**, *Compléments à la communication précédente, ainsi qu'à nos travaux sur le p-oxytriphénylcarbinol.* Le diphénylméthylquinométhane (voyez ci-dessus) est réduit par le zinc et l'ac. acétique en o-crésyldiphénylméthane ; il s'hydrate par ébull. en sol. acétique pour reformer l'o-crésyldiphénylcarbinol.

L'o-crésyldiphénylcarbinol, chauffé longtemps avec KOH aq., puis reppté par l'ac. acétique, crist. en aig. F. 148-149°; c'est la forme β, tandis que la forme ordinaire α fond à 107-108°. On observe le même fait avec le p-oxytriphénylcarbinol : forme β, F. 165°; forme α, F. 39°.

Les aut. réfutent ensuite un certain nombre d'assertions d'Auwers et Schrœter (*B.*, 36, 3236) et de Baeyer et Villiger (*B.*, 36, 2778) relatives aux corps ci-dessus. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3565-72; 7/11. Fribourg (Suisse), I Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

Franz Sachs et **Richard Kempf**, *Sur les p-halogène-o-nitrobenzaldéhydes.* Jusqu'ici, comme o-nitro-benzaldéhyde possédant un halogène en posit. p. par rapport au groupem. aldéhydique, on ne connaissait que le chloronitrobenzaldéhyde du brevet allem. 128.727 de la Badische Anilin u. Soda-Fabrik. Les aut. ont préparé le même ald. corresp. aux bromo- et iodonitrobenzaldéhyde, et ce par deux nouveaux procédés. En essayant d'oxyder l'oxime du p-amino-o-nitrobenzaldéhyde, au moyen de $FeCl^3$ en solut. chlorhydrique, en vue d'obtenir l'amino-nitrobenzaldéhyde libre, les aut. ont obtenu avec un rendt quantitatif le p-chloro-o-nitrobenzaldéhyde, ce qui montre que par ce traitement le groupem. amino a été remplacé par Cl.

$$C_6H_3(CH:AzOH)(AzO^2)(AzH^2) \xrightarrow{FeCl^3 + HCl} C_6H_3(CHO)(AzO^2)(Cl)$$

On n'avait jamais signalé un pareil remplacement d'un groupe amino par Cl sous l'act. de $FeCl^3$ et de HCl. Les aut. se réservent de donner l'explication exacte de la marche de cette réaction.

Ce même procédé leur a permis de préparer le bromonitrobenzaldéhyde. Les aldéhydes ainsi obtenus se rapprochent complètement, par leurs propriétés, de l'o-nitrobenzaldéhyde; ils se transf. fac. en les dérivés halogéno-indigotiques lorsqu'on les traite par l'acétone et un alcali. Suit la partie expérimentale. — *B.*, **1903**, **36**, 3299-3303; [1/10]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Alfred Human et **Hugo Weil**, *Contribution à la connaissance du m-azoxybenzaldéhyde et des composés analogues.* Cet aldéhyde, $AzO^2(C^6H^4.CHO)^2$, s'obt. facilem. avec un rendem. atteignant 70 °/₀ de la théorie, en dissolvant 15gr. de m-nitrobenzaldéhyde dans 2l. d'eau, ajoutant 60gr. de SO^4Fe, chauffant légèrement, puis versant le tout dans une lessive ch. de soude à 15 °/₀. On passe à la turbine pendant 1/2h., puis ajoute 35gr. d'une solut. de sulfite acide de soude à 40 °/₀, sépare du précipité de fer et décompose la comb. bisulfitique en faisant bouillir le filtrat additionné de 40gr. de SO^4H^2. On fait recristall. l'ald. dans l'alc.; il a alors pour F. 130°. Le reste du composé nitré s'est trouvé réduit à l'état d'aminodérivé.

Lorsque sur cet aldéh. on fait réagir la phénylhydrazine, l'hydroxylamine, l'aniline, la diméthylaniline, etc., on constate toujours que les deux groupem. CHO entrent en même temps en réaction. Avec l'hydrazine, le m-azoxybenzaldéhyde forme l'*aldazine* (de form. ci-contre) qui se présente à l'état de ppté jaunâtre, peu soluble.

```
                    O
                  /   \
      /H⁴C⁶.Az  —  Az.C⁶H⁴\
   HC<                      >CH
      \\Az ————————————— Az//
```

Pour la description des autres dérivés obtenus, nous renvoyons à l'original. — *B.*, **1903**, **36**, 3469-3475; [12/10]. Lab. de H. Weil. Bâle. (*G. Laloue.*)

Hans Rupe et **Walther Lotz**, *Sur quelques condensations au moyen du citronellal.* Les aut. décrivent la préparat. de l'*ac. citronellidène-acétique*, $CH^3{:}C(CH^3).CH^2.CH^2.CH^2.CH(CH^3).CH^2.CH{:}CH.COOH$ par act. de l'éth. bromacétique et de Zn sur le citronellal: cette réact. donne naiss. aussi à une grande proportion d'*isopulégol*. Ils décrivent ensuite certains prod. de condensat. du citronellal. — *B.*, **1903**, **36**, 2796-2802; [31/7]. II. Lab. Univ. Bâle. (*G. Laloue.*)

Edouard Buchner et **Léon Feldmann**, *Ether diazoacétique et toluène.* En faisant réagir ces corps à l'ébullit., Curtius et Buchner (*B.*, 18, 2378) obtinrent un éth. huileux dont Buchner et Kurtz (*B.*, 29, 106) isolèrent l'« *éther p-p-tolylacétique* ». Les aut. montrent maintenant que ce corps lui-même constitue un mélange. — *B.*, **1903**, **36**, 3509-3517; [3/12]. Landwirtschaftl. Hochsch. Berlin. (*G. Laloue.*)

G. Schrœter et **Hans Meerwein**, *Sur un phénomène d'isomérisation particulière.* Les observations des aut. ont porté sur les prod. de nitration de l'ac. β-phénylglutarique, qui sont constitués en quantités égales, par les ac. o et p-nitrophénylglutariques. — *B.*, **1903**, **36**, 2670-2676; [16/7]. Lab. Univ. Bonn. (*G. Laloue.*)

Eug. Bamberger et **F. Pyman**, *Sur l'éther o-hydroxylaminobenzoïque.* Cet éth., $HO.AzH.C^6H^4.COO.C^2H^5$, s'obt. par réduct. de l'éth. o-nitrobenzoïque au moyen du chlorhydr. d'ammoniaque et de la poudre de Zn. Il forme des aig. bl., se color. peu à peu en j. à la lumière, se ramollissant vers 77° et fondant à 78°,5 (corr.). Fac. sol. dans les dissolv. ordin. sauf dans l'éth. de pétr. Contrairem. à ce qui a lieu pour les autres arylhydroxylamines, l'éth. ci-dessus n'est pas dissous par HCl, par SO^4H^2 ou par H^2O. Il ne réduit pas la liq. de Fehling, mais il réduit à ch. $AgAzO^3$ et l'acétate de Cu. Il donne une solut. claire dans une lessive de soude diluée; cette solut. possède une colorat. orangée devenant de plus en plus pâle, et au bout de quelque temps HCl provoque la format. d'un composé qu'on peut faire recristalliser dans l'acétone et qui a alors pour F. 111°. — Les agents oxydants, même à fr., fournissent l'éth. *o-nitrosobenzoïque*, $C^9H^9O^3Az$, F. 120-121°; cette oxydation s'effectue assez rapidement. — *B.*, 1903, 36, 2700-2701; [22/7]. Polytechnikum, Zürich. (*G. Laloue.*)

P. Sabatier et **Alph. Mailhe**. *Sur le cyclohexane et ses dérivés chlorés.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 974-978; 5/10. (*A. Granger.*)

Arthur W. Crossley et **Henry R. Le Sueur**. *Sur les carbures d'hydrogène de la série cyclohexadiénique.* Les aut. réfutent l'assertion de Harries et Antoni en donnant de nouvelles preuves en faveur de ce que le composé décrit par eux sous le nom de *1:1-diméthylcyclohexadiène-(2:4)* n'est pas mél. de dihydro-et tétrahydrodérivé. Leur carbure peut en effet être réduit et fournit alors par oxydat. ultérieure de l'ac. β β-diméthyladipique, tandis que le 1:1-diméthylcyclohexadiène, dans ces conditions, ne donne que de l'ac. diméthylsuccinique. — *B.*, 1903, 36, 2692-2695; [22/7]. Lab. St-Thomas'Hospital, Londres. (*G. Laloue.*)

N.-D. Zélinsky, *Sur la transformation des carbures du naphte en une nouvelle série d'alcools cycliques.* L'aut. a employé le chlorure $C^6H^{11}Cl$, Eb. 142-143°, obtenu par chloruration de la benzine bouillant à 80-82°; il l'a traité par Mg, l'éther et l'oxyde de méthylène (trioxyméthylène) en présence d'une trace de I, ce qui a donné la réact. : $C^6H^{11}Cl + Mg + CH^2O +$ éther $= C^6H^{11}.CH^2.OMgCl +$ éther. La décomp. par l'eau du composé organométallique a fourni l'alcool *hexahydrobenzylique* $C^6H^{11}.CH^2OH$; Eb. 80° sous 15mm. et 181-183° sous la press. ord.; $D_4^{18} = 0{,}9163$; odeur aromatique agéable. — Ж., **1903**, **35**, 433. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

N.-D. Zélinsky et **V. Tchélintsef**, *Données sur quelques carbures cycliques actifs.* Comme complément à un travail précéd., les aut. indiquent les constantes des carbures suivants :

Méthyl-1-propyl(norm)-3-cyclopentane C^9H^{18}; Eb. 146-148° sous 760mm.; $D_4^{17,5} = 0,7725$; $[\alpha]_D = + 3°10$.

Méthyl-1-propyl(norm)-3-cyclohexane $C^{10}H^{20}$; Eb. 169-170° sous 749mm.; $D_4^{16} = 0.7946$; $[\alpha]_D = - 3°33$.

Méthyl-1-isopropyl-3-cyclohexane $C^{10}H^{20}$; Eb. 166-167° sous 744mm.; $D_4^{20} = 0,7985$; $[\alpha]_D = - 3°84$. — Ж., 1903, 35, 434. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

L. Francesconi et **G. Bargellini**, *Sur la fluorescence de l'anhydride naphtalique et de ses dérivés*. Les aut. n'admettent pas la théorie de HEWITT pour expliquer la fluorescence de l'anhydride naphtalique, et confirment leurs conclusions précédentes en faveur de la théorie de R. MEYER. — *G.*, 1903, 33, [II], 129-133; 7/10 : [10/5]. Rome et Sienne. (*Rossi.*)

H. Wichelhaus. *Action du phosphore sur les combinaisons organiques*. Lorsque, sous pression ordinaire ou sous une pression légèrement supérieure, on chauffe à une temp. un peu > 200° du β-*naphtol* avec du P rouge il y a product. de PH^3 et d'ac. phosphoreux, en même temps que format., comme prod. principal, d'*oxyde de dinaphtyle* $(C^{10}H^7)^2O$ ayant pour F. 105°. Lorsqu'au contraire on opère en tube scellé, les 2/3 du naphtol sont réduits à l'état de *naphtalène*. L'α-*naphtol* fournit aussi assez fac. le naphtalène. Lorsqu'on le distille sur du P rouge, on obt. surtout l'*oxyde de dinaphtylène*, $C^{10}H^6\langle\overset{}{\underset{O}{}}\rangle C^{10}H^6$. Avec le *phénol* on obt. PH^3 et des prod. contenant du P. Ainsi l'on obt. une huile bouillant à 193-194°, lorsqu'on chauffe du phénol et du P en tube scellé. — *B.*, 1903, 36, 2942-2944; [13/8]. Technol. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

H. Schrobsdorff, *Sur quelques dérivés de la chrysazine et l'hystazarine* (Suite des *B.*, 35, 2931). L'aut. décrit la *chrysazinamide*, $HO.C^6H^3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H^2AzH^2$, obtenue en chauffant à 145° la chrysazine en pâte saturée au préalable à 0° par AzH^3. Elle crist. dans l'alc. L'ac. nitreux la transf. en aig. r., F. 189-190°, de *érythrooxyanthraquinone*. Il décrit encore un dérivé *di.* et un dérivé *tetra bromé*, puis la *dioxychrysazine*, $C^{14}H^4O^2(OH)^4$, qui crist. dans l'ac. acét. en aig. r. F. 217°.

Par sublimation on peut débarrasser l'*hystazarine* de l'alizarine qui la souille. Cette dernière en effet est plus volatile et se dépose dans les parties les plus élevées de l'appareil de RIBER. Si ensuite on extrait la matière par le toluène, on obt. comme résidu l'hystazarine pure. En en chauffant une solut. alcaline avec du Zn en poudre, on obt. le 2:3-*dioxyanthranol*, $C^6H^4\langle{}^{C(OH)}_{CH}\rangle C^6H^2(OH)^2$, crist. dans l'alc. en aig. j.-br. F. 282°. La comb. triacétylée corresp. a pour F. 163-164°. La *dibromohystazarine*, $C^{14}H^6O^4Br$, s'obt. en chauff. l'hystazarine avec Br à 150°; crist. dans l'alc., F. 127-129°. — On peut nitrer l'hystazarine par $AzO^3K + SO^4H^2$ conc. La *1-nitrohystazarine*, $C^{14}H^5O^2(OH)^2AzO^2$, crist. dans le toluène. La *1:4-dinitrohystazarine*, $C^{14}H^4O^2(OH)^2(AzO^2)^2$, crist. dans le toluène et dans l'alc. Son sel de chaux est en crist. de couleur violet foncé; son sel de Ba crist. avec 2 1/2 mol. d'eau. — *B.*, 1903, 36, 2936-2940; [7/8]. Org. Lab. Techn. Hochsch. Berlin. (*G. Laloue.*)

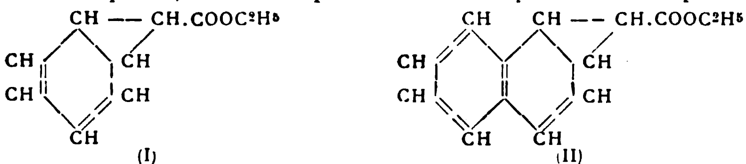
F. Wölbling, *Sur quelques dérivés de la chrysazine*. Description du sel de K, de la dioxychrysazine et du tétrabromure. — *B.*, 1903, 36, 2940-2941; [7/8]. Même lab. Berlin. (*G. Laloue.*)

H.-A.-D. Jowett et **C.-E. Potter**, *Constitution de l'acide chrysophanique et de l'émodine*. D'après les auteurs, le premier de ces corps serait la 5:8-dihydroxy-1-méthylanthraquinone et le second la 2:5:8 ou 3:5:8:-trihydroxy-1-méthylanthraquinone.

L'action du sodium et de l'iodure de méthyle sur l'émodine donne seulement l'éther monométhylé $C^{16}H^{12}O^5$.

La condensation de deux molécules d'acide hydroxy-p-toluique donne trois dihydroxydiméthylanthraquinones isomériques. — *Proc.*, 1903, 19, 220; 14/11, et *Soc.*, 1903, 83, 1324-1334; Décembre. Londres, Wellcome Chemical Research Lab. (*Ed. Salles.*)

Edouard Buchner et **Stéphan Hediger**, *Sur l'acide benzonorcaradiène-carbonique*. BUCHNER et BRAREN (*B.*, 34, 982) ont montré qu'on obt. l'éth. norcaradiène-carbonique (form. I) par act. de l'éth. diazoacétique, $\overset{Az}{\underset{Az}{\|}}\rangle CH.COOC^2H^5$, sur le bzn. Le naphtalène réagit plus diffic. sur l'éth. diazoacétique que le bzn.; le prod. de cette réact. est l'éth. *benzonorcaradiène-carbonique* (form. II); comme le composé I, c'est un corps non saturé et cependant il n'est pas facilement trans-



(I) (II)

formable, tandis que I se transf. déjà par saponification ou par élévat. de temp. Le prod. II ne se forme vraisemblablem. qu'après la décomposit. de l'éth. diazoacétique en Az^2 et le reste non

saturé $>CH.COOC^2H^5$. Ce dernier se fixe ensuite en posit. α β. Pour préparer l'*éth. éthylique de l'ac.* benzonorcaradiène-carbonique, on fait arriver goutte à goutte 20gr. d'éth. diazoacétique dans 60gr. de naphtalène chauffé à 140-145°, puis on distille dans le vide. Il passe d'abord du naphtalène puis avec 16mm. de pression il passe entre 150 et 200° environ 35gr. de l'éth. II impur. A l'état pur il forme une huile épaisse de Eb. = 163-164°. Le dibromure corresp. crist. dans l'alc. et a pour F. 95-96°. Cet éth. est saponifié par l'éthylate de sodium et donne ainsi l'ac. *benzonorcaradiène-carbonique*, crist. dans ac. acét. + H^2O ou dans l'alc. dilué; F. 165-166°, fac. sol. sauf dans l'eau. Décolore rapidement le MnO^4Na.

Le sel d'Ag corresp. forme un précipité presqu'insol. dans H^2O. Sous l'act. de AzH^3 conc. sur l'éth. éthylique, et en transf. l'ac. en chlorure, puis décomposant ce dernier par AzH^3, on obtient le même amide, $C^{12}H^{11}OAz$, crist. dans l'alc. F. 217°, ce qui montre que la saponificat. de l'éth. n'a pas amené de changement dans le noyau primitif. Par bromuration on obt. un dibromure crist. F. peu net à 168°. Le MnO^4K oxyde l'ac. benzonorcaradiène-carbonique en solut. alcaline; il y a d'abord

```
      CH    CH —— CH.CO²H            CH    CH —— CH.CO²H
CH                CH           CH                CH.
CH                CH.OH        CH                COOH
      CH    CH.OH                    CH    COOH
         (III)                          (IV)
```

format. d'un acide intermédiaire (form. III), puis finalem. de l'*acide o-carboxyphényltriméthylène-trans-1:2-dicarbonique* (form. IV). Le rendem. en ce comp. est assez bon; F. environ 274° avec décomposit. — *B.*, 1903, 36, 3502-3509; [2/9]. Landwirtschaftl. Hochsch. Berlin. (*G. Laloue.*)

A. Hilger et **W. Merkens**, *Sur la solanine.* Ce composé fut découvert par Desfossés en 1820 et forme la mat. active, toxique des germes de la pomme de terre. Les aut. ont cherché à déterminer sa formule ainsi que celle de la *solanidine.* L'ac. SO^4H^2 à 2 % provoque la décomposit. d'après :

$$2C^{52}H^{97}O^{13}Az = 2C^{30}H^{61}O^{2}Az + 3C^{6}H^{12}O^{6} + 2C^{4}H^{6}O + 12H^{2}O$$

soit format. d'ald. *crotonique*, de dextrose et de *solanidine.* D'après leurs analyses élément. les aut. fixent pour la solanine amorphe, ou *solanéine*, la composit. $C^{52}H^{97}O^{13}Az$ et pour la solanidine la form. $C^{30}H^{61}O^{2}Az$. — *B.*, 1903, 36, 3204-3206; [12/8]. Lab. f. angew. Chem. Univ. Munich. (*G. Laloue.*)

S. Zeisel et **J. Wittmann**, *Etude de la solanine.* Les aut. ont constaté que la solanine, par ébull. avec H^2SO^4 à 2 %, ne fournit pas d'aldéhyde crotonique, comme l'ont prétendu A. Hilger et W. Merkens (*B.*, 36, 3204). Le sucre de la solanine ne consiste pas exclusivement en dextrose, mais contient, en outre, du rhamnose et un troisième hydrate de carbone qui n'a pu encore être déterminé. Le rhamnose peut être obt. à l'état crist., mais les aut. n'ont pu arriver à obt. le dextrose dans cet état. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3554-58; 7/11. Vienne, Chem. lab. der k. k. Hochschule für Bodenkultur. (*L.*)

Sloan Mills, *Synthèse de glucosides.* L'auteur a préparé le phénylbromoglucoside $C^6H^7.O(OH)^3.Br.O.C^6H^5$. Il fait agir une sol. de phénolate de K dans l'alcool absolu sur une sol. chloroformée d'acétodibromoglucose pendant 14 jours. La sol. est filtrée et le résidu obtenu par évaporation spontanée est neutralisé par $C^2H^4O^2$ et extrait avec l'éther. La sol. éthérée donne un résidu blanc crist. en forme d'aig. fondant à 165°. C'est le phénylbromoglucoside. Réduit la liq. de Fehling, sol. dans NaOH. Le Br n'est pas ppté par $AgAzO^3$. — *Ch. N.*, 1903, 88, 218; 30/10. (*Laurent.*)

Carl Otto Weber, *Contribution à l'étude chimique du caoutchouc* (III). (Voyez aussi *B.*, 33, 779 et 35, 1947.) Dans ce nouveau mémoire l'aut., étudie le *lait de caoutchouc* et montre que, contrairement à ce qui a été dit, il ne peut pas contenir de *tanin.* Pour les détails nous renvoyons à l'original. *B.*, 1903, 36, 3108-3115; [31/7]. Crumpsall. Manchester. (*G. Laloue.*)

Carl Otto Weber, *Analyse du caoutchouc brut et manufacturé.* — *B.*, 1903, 36, 3103-3108; [31/7]. (*G. Laloue.*)

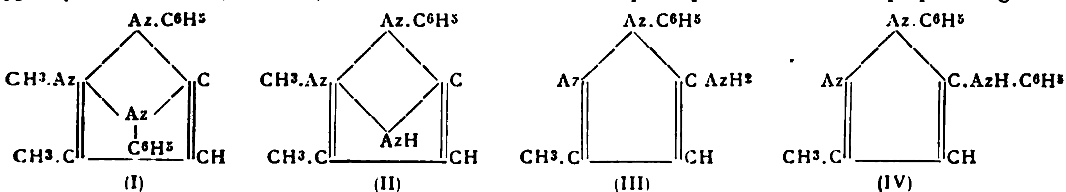
L. Francesconi, *Sur la constitution de quelques dérivés de la santonine.* A l'occasion du mémoire publié par E. Wedekind et O. Schmidt (*B.*, 36, 1386), l'aut. fait remarquer que la constitution des dérivés de la santonine avait déjà été fixée par les travaux de certains chimistes italiens, notamment par Andreocci il y a dix ans; d'un autre côté, en 1882, Cannizaro et Carnelutti ont montré que *l'ac. r-santoninique* possédait une form. énolique. — *B.*, 1903, 36, 2667-2669; [10/7]. Lab. Univ. Rome. (*G. Laloue.*)

A. Eibner, *Contribution à la connaissance de la constitution des combinaisons azoïques mixtes.* I. *Sur le phénylméthylpyrazolone-benzène de* Knorr. (*Communicat. provisoire.*) L'aut. se prononce en faveur de la formule suivante :

```
        Az.Az(C⁶H⁵) — CO
        ||            |
   CH³.C ———————————— CH.Az : Az.C⁶H⁵
```

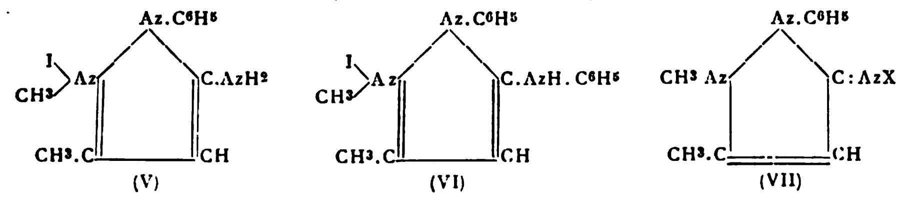
pour ces sortes de combinaisons et expose en détail les raisons qui lui ont fait adopter cette form. — *B.*, 1903, 36, 2687-2692; [6/7]. Techn, Hochsch. Munich. (*G. Laloue.*)

A. Michaelis et **E. Hepner.** *Sur l'anilopyrine et le phénylméthylanilinopyrazol.* En commun avec Gunkel, Michaelis a déjà montré (*B.*, **34**, 723) que, par act. du chlorure d'antipyrine sur l'aniline et sur Am^2CO^3 à temp. élevée, il y a format. de comb. désignées sous le nom d'*anilopyrine*, $C^{17}H^{17}O^3$ (form. I), et d'*iminopyrine*, $C^{11}H^{13}Az^3$ (form. II). Depuis, Stolz (*B.*, **36**, 3279; voy. extrait ci-après) par act. du chlorure d'antipyrine sur AzH^3 aq a obt. une comb. $C^{11}H^{13}Az^3$ totalement différente de celle de Michaelis et Gunkel. Il a été établi depuis par Stolz que ces deux derniers aut. se trouvaient en présence, non pas d'iminopyrine, mais de *1-phényl-3-méthyl-5-aminopyrazol*, $C^{10}H^{11}Az^3$ (form. III). Les aut. viennent confirmer cette rectification de Stolz, et établissent de plus que l'anilopyrine aussi se trouve être en réalité le *1-phényl-3-méthyl-5-anilinopyrazol*, $C^{16}H^{15}Az^3$ (form. IV). Ils ont constaté en effet depuis que ce dernier corps prend égalem.

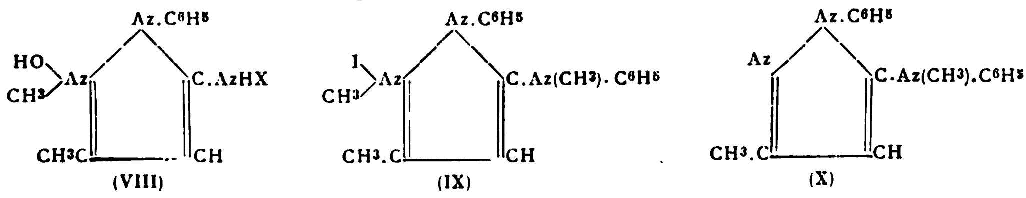


naissance lorsqu'on fait réagir l'aniline, non plus sur le chlorure d'antipyrine (qui est le 1-phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol-2-chlorométhylate), mais sur le 1-phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol-2-chloropropylate. Ceci montre qu'il y a scission de l'halogènalkyle qui se trouve en posit. 2. Le corps que Silberstein (*D. R. P.*, 113.384) a obtenu en chauffant l'antipyrine avec du chlorhydrate d'aniline et P^2O^5 ou $POCl^3$ est, par suite, aussi du 1-phényl-3-méthyl-5-anilinopyrazol.

Le phénylméthylaminopyrazol et le phénylméthylanilinopyrazol peuvent être fac. transformés en les iminopyrines corresp. Par act. notamment de CH^3I sur les 5-aminopyrazols, il y a format. des iodométhylates corresp. (form. V et VI) et ces derniers, traités par une lessive de soude, donnent les



iminopyrines (de form. I et II). Ce mode de format. des iminopyrines est tout à fait analogue à celui qui donne naiss. aux antipyrines à partir des pyrazolones. Les iminopyrines et même les dérivés acylés de l'iminopyrine sont nettem. basiques. Pour cette raison, les aut. attribuent à ces comb. une form. de constit. non pas dérivée de celle que Knorr choisit pour l'antipyrine (et qui serait la form. VII), mais bien la form. VIII qui fait ressortir ces comb. comme des anhydrides d'ammonium-



hydroxydes. De plus, la propriété que possède l'anilopyrine de réagir violemment avec les iodalkyles plaide en faveur de l'existence d'une certaine tension entre les at. d'Az 2 et 5, qui serait rompue au moment de la fixation de l'iodalkyle de façon à form. la comb. ouverte de formule IX. Lorsqu'on chauffe l'iodométhylate, il y a scission de CH^3I et format. de pseudoanilopyrine ou 1-phényl-3-méthyl-5-méthylanilinopyrazol. Lorsqu'on chauffe l'anilinopyrine avec AzH^4Cl, elle se transforme en 5-anilinopyrazol avec dégt de CH^3Cl et de AzH^3. Il est propable que, dans la production de 5-anilinopyrazol à partir du chlorure d'antipyrine et de l'aniline à 200°, il y a aussi format. intermédiaire d'anilopyrine à une températ. de 200°. Suit la partie expérimentale. —*B.*, **1903**, **36**, 3271-3279; [1/10]. Lab. Univ. Rostock. (*G. Laloue.*)

Friedrich Stolz, *Sur la 1-phényl-2 : 3-diméthyl-5-iminopyrine* (voy. extrait précédent). Ce composé (form. I) prend naissance lorsqu'on chauffe le chlorure d'antipyrine avec 3-4 parties de AzH^3 aq. pendt 6h. entre 125 et 150°. Il prend égalem. naiss. en chauff. 12h. à 200° le chlorure d'antipyrine avec 1-2 part. de carbonate d'ammoniaque. Il constitue une masse crist. hygroscopique qui se liquéfie à l'air, puis qui redevient solide par fixation de CO^2; il a pour F. 63°; le carbonate corresp. crist. dans l'alcool en prismes incolores; le chlorhydrate aussi et a pour F. 192°. L'aut. décrit un très grand nombre de dérivés de ce corps.— *B.*, **1903**, **36**, 3279-3290; [1/10]. Farbw. Meister, Lucius et Brüning à Höchst-a./M. (*G. Laloue.*)

Az.C6H5
CH3.Az C:AzH
CH3.C CH
(I)

F. Hayduck, *Essais de préparation d'un tétraoxyindigo.* Ces essais furent entrepris pour vérifier si la théorie de teinture de Liebermann-Kostanecki pouvait s'appliquer aussi au groupe

indigotique. Mais l'aut. n'a réussi par aucun procédé à obtenir le tétraoxyindigo cherché. — *B.*, 1903, 36, 2930-2936 ; [7/8]. Org. Lab. Techn. Hochsch. Berlin. (*G. Laloue.*)

C. Liebermann, *Sur les matières colorantes dérivées de l'aldéhyde protocatéchique.* — *B.*, 1903, 36, 2913-2929 ; [7/8]. Même laborat. Berlin. (*G. Laloue.*)

G. Hellsing, *Sur le chryséane* (III). L'aut a préparé divers dérivés de ce corps: son prod. d'addition avec l'iodure de méthyle, $C^4H^5Az^2S^2.CH^3I$, crist. de l'alcool en aig. j.-br., se décomp. vers 180° sans fondre ; son dér. benzoylé $C^4H^4Az^2S^2(COC^6H^5)$, F. 212-213° ; son dér. diacétylé $C^4H^3Az^2S^2(CO.CH^3)^2$, F. 216° avec déc. Des prod. de désulfuration du chryséane par un sel d'Ag, l'aut. a préparé *l'ac. acétylamino-thiazol-carbonique* $C^3HSAz(AzH.COCH^3)(COOH)$, poudre bl., F. 166°, qui perd CO^2 par fusion prolongée en donnant *l'acétylamino-thiazol* $C^3H^2SAz.AzHCOCH^3$, F. 162°. De ces diverses réactions, l'aut. conclut que le chryséane est la thiamide de l'ac. β-amino-thiazol-μ-carbonique ou de l'ac. μ-amino-isothiazol-α-carbonique. — *B.*, 1903, 36, 3546-53 ; 7/11. Upsal, Univ. Lab. (*L.*)

Wilhelm Kœnigs et **Gustave Hoppe**, *Sur l'acide α-pipéridylacétique et sur la condensation de la γ-picoline et de la α-α'-diméthylpyridine avec l'aldéhyde formique.* — *B.*, 1903, 36, 2904-2912 ; [4/8]. Chem. Lab. Akad. Wissensch. Munich. (*G. Laloue.*)

E. Gabutti, *Sur quelques réactions colorées de la morphine et de la codéine.* La codéine en sol. dans l'ac. sulfurique concentré donne avec le bromal ou le chloral à chaud une coloration vert-bleue. La morphine, dans les mêmes conditions, donne une coloration violacée. — *Boll. Chim. Farm.*, 1903, 42, 481-482 ; Août. Sienne. Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

Fritz Ach et **Louis Knorr**, *Sur les produits d'oxydation de la codéine.* La *morphine*, phénol libre, est très sensible vis-à-vis des agents d'oxydation et les prod. résultants de cette réact. sont impropres à une étude ultérieure. Son éth. méthylique, au contraire, la *codéine*, $C^{18}H^{21}O^3Az$, fournit avec MnO^4K ou CrO^3 des dérivés bien caractérisés. Les aut. examinent ces composés. L'*oxycodéine* est une huile se prenant rapidem. en une masse crist. On peut faire crist. en aig. dans bzn. ou dans l'éth. acét. Elle contient 2 groupem. OH, ainsi que le montre la facilité d'obtention du dérivé diacétylé $C^{22}H^{25}O^6Az$, qui crist. dans l'alc. en prismes courts, brillants, de F. 160-161°. Lorsqu'on oxyde la codéine au moyen de MnO^4K en sol. dans l'acétone ou par $Cr^2O^7K^2$ et SO^4H^2 dilué, il se forme, avec faible rendem. il est vrai, un prod. fort important pour la déterminat. de la constitution de la morphine : c'est la *codéinone*, $C^{18}H^{19}O^3Az$. Crist. dans l'éth. acét. en prismes de F. 185-186°, assez sol dans l'alc. méthyl., le chlf., le bzn. et l'eau. Les aut. en ont préparé divers dérivés, notamment le chlorhydrate, l'oxime et l'éth. iodométhylique. Ils décrivent aussi un *nitro-acide*, $C^{16}H^{18}O^3Az^2$, bien crist., obtenu en traitant la *nitrocodéine* par AzO^3H. — *B.*, 1903, 36, 3067-3073 ; [10/8]. Chem. Inst. Univ. Iéna. (*G. Laloue.*)

Louis Knorr, *Contribution à la connaissance de la morphine.* IV. *Transformation de la codéine en thébaïne, morphothébaïne et méthylthébaol.* Cette nouvelle étude a toujours pour but de fixer la formule de constitut. de la morphine ; l'aut. n'est pas encore arrivé à trancher nettem. la question. Ses expériences lui ont montré : 1° que la thébaïne est l'éth. méthylique de forme énolique de la codéine ; 2° que la morphine est un dérivé du 3 : 4 : 6-trioxyphénanthrène ; 3° qu'il y a un O indifférent en position 4 ; 4° que l'hydroxyle qui est en position 3 est l'hydroxyle phénolique ; et que celui qui est en 6 est l'hydroxyle alcoolique ; 5° que l'atome Az de la morphine semble fixé sur le noyau phénanthrénique en position 5, ce qui ferait de l'alcaloïde un dérivé de la *méso-phénanthrène-morpholine* (form. I). Grâce à ces considérations et à d'autres observations que l'on retrouvera dans l'original, la morphine possèderait alors la form. de constitution II, mais l'aut. cite de suite certains faits qui ne cadrent pas avec cette nouvelle formule. — *B.*, 1903, 36, 3074-3083 ; [10/8]. Chem. Inst. Univ. Iéna. (*G. Laloue.*)

(form. I) (form. II)

Fr. Kutscher et **Seemann**, *L'oxydation de l'acide thymus-nucléinique au moyen du permanganate de calcium.* Les résultats expérimentaux observés par les aut. sont en désaccord complet avec la théorie de la formation de l'ac. urique dans l'organisme des Mammifères, c'est-à-dire qu'ils tendent à prouver que cet ac. ne se forme pas par oxydation des bases nucléiniques provenant de la décomposit. des ac. du même nom. Les aut. ont constaté que par oxydat. l'ac. nucléinique fournit de l'*urée* et de la *guanidine*, mais pas d'ac. urique. — *B.*, 1903, 36, 3023-3026 ; [8/8]. Physiol. Inst. Univ. Marburg. (*G. Laloue.*)

Emil Fischer et **Edward Andreae**, *Sur les acides chitonique et chitarique.* — *B.*, 1903, 36, 2587-2592 ; [9/7]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Emil Fischer et **Peter Bergell**, *Sur les dérivés de quelques dipeptides et sur leur façon de*

se comporter vis-à-vis des ferments pancréatiques. — *B.*, **1903**, **36**, 2592-2608; [9/7]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

H. Pauly, *Contribution à la connaissance de l'adrénaline.* L'adrénaline a été découverte par Takamine (*Am. J. Ph.*, **73**, 535); c'est le principe qui provoque une augmentation de la pression sanguine. Depuis, le même principe a été désigné sous le nom de suprarénine, épinéphrine, etc. L'aut. conteste l'exactitude de la formule $C^{10}H^{13}O^{3}Az$. 1/2 H^2O qu'Abel avait proposée et pense, à la suite d'analyses faites sur de plus grandes quantités de subst., que la form. d'Aldrich et von Fürth, $C^9H^{13}O^3Az$, est plutôt la bonne. Il indique la façon dont il a purifié le prod. examiné. — *B.*, **1903**, **36**, 2944-2949; [1/8]. Chem. Inst. Univ. Bonn. (*G. Laloue.*)

Hydrates de Carbone, Sucre et Amidon.

E. Lallemant, *Nouveaux appareils de contrôle en sucrerie.* L'aut. décrit différents dispositifs pour le dosage automatique de la chaux dans les jus avant carbonatation, de l'alcalinité du jus trouble et du jus clair saturé, de l'acide carbonique dans les gaz du four à chaux ou des carneaux des générateurs, pour la recherche du sucre dans les eaux des générateurs et le contrôle de l'épuration des eaux calcaires destinées au même emploi. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 220-235; Septembre. (*E. Sellier.*)

Zamaron, *Les matières « plus sucre » de la betterave.* M. Pellet a fondé un prix à attribuer à l'aut. du meilleur mémoire sur les matières polarisantes autres que le sucre existant dans les betteraves et pouvant fausser le dos. de celui-ci dans la méthode par digestion aqueuse. Zamaron présente pour la seconde fois un mémoire à ce concours, dans lequel il prétend démontrer la non existence des substances plus sucre par ce fait qu'il a obtenu des résultats concordants en dosant le sucre dans différents produits de sucrerie par polarisation directe, inversion et liqueur cuivrique. La Commission qui a examiné le travail a conclu que Zamaron n'a pas fait avancer la question d'un pas, ses constatations ayant déjà été faites par d'autres bien avant lui. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 235-253; Septembre. (*E. Sellier.*)

G. Fouquet, *Considérations sur la cristallisation en mouvement.* L'aut. développe assez longuement quelques considérations théoriques connues relatives aux variations de la solubilité du sucre en sol. impures, à l'influence de la viscosité sur la rapidité de la cristallisation. Il a fait quelques essais pour connaître l'influence du non sucre sur la solubilité du sucre en présence de quantités d'eau variables; il a vérifié que certaines proportions de non sucre peuvent agir comme pptant. Il a aussi conclu, comme Köhler, que les sels retiennent, même en dissolution, de l'eau de combinaison qui ne dissout pas de sucre. L'aut. cherche ensuite à démontrer que le pouvoir dissolvant des sol. salines assez conc. s'élève par suite de la formation de composés sucro-salins: il existerait dans une sol. sucrée sat. contenant env. 10 °/₀ de KCl une combinaison $C^{12}H^{22}O^{11}.KCl$, signalée par Violette, dans laquelle le rapport $\frac{\text{sucre}}{\text{sel}} = 5{,}14$. Au moyen des tables de solubilité en sol. impure, on peut calculer avec la formule suivante la temp. à laquelle il faut abaisser une masse cuite donnée pour avoir une eau-mère ayant une pureté donnée, en supposant qu'on ne rentre rien dans les malaxeurs. T' étant la t. finale, $S_{T'}$ le sucre dissous dans une partie d'eau à T' pour le rapport $\frac{\text{non sucre}}{\text{eau}} = \alpha$, $P_{T'}$ la pureté finale à obtenir, on a : $S_{T'} = \frac{P_{T'}\,\alpha}{100 - P_{T'}}$.

Pour obtenir T', on cherche dans les tables le degré correspondant à $S_{T'}$.

L'aut. a encore calculé le temps théorique nécessaire au malaxage, mais la pratique ne confirme pas ces calculs, car la durée du refroidissement varie avec l'état de l'eau-mère et la quantité de cristaux; il est évident qu'il faut éviter un refroid. trop rapide, qui a pour effet de provoquer une pption de sucre sous forme de cristaux microscopiques. En résumé, il faut faire des masses cuites de pureté assez faible, renfermant une grande quantité de cristaux; éviter la formation du grain fin en ne produisant pas de sursaturation réelle. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 193-219; Septembre. (*E. Sellier.*)

V. Roussel, *Traitement des vesous de canne par la sulfitation.* Les vesous sortant des moulins sont tamisés, puis sulfités au moyen d'un appareil Quarez jusqu'à une acidité de 0gr.,60 par litre. Si on pousse l'acidité jusqu'à 1gr., il se forme un ppté floconneux qui se dépose immédiatement, le jus s'éclaircit et se décolore; il faudrait alors filtrer avant de traiter par la chaux. On se contente du premier degré de sulfitation, et on mélange intimement le vesou ainsi traité avec de la chaux hydratée en poudre, puis on chauffe le tout pour déféquer. Après décantation, on passe les jus clairs aux mécaniques, et les jus troubles aux filtres presses. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 253-258; Septembre. (*E. Sellier.*)

Alcool, Eau-de-Vie, Vin, Vinaigre, Levure, Bière.

F. Verbièse, *De la nécessité du contrôle chimique en distillerie agricole.* — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 258-274; Septembre. (*E. Sellier.*)

J.-H. Aberson, *Les théories de la fermentation alcoolique.* Aperçu historique; opinions de Lavoisier, Gay-Lussac, Berzelius, Cagniard de la Tour, Schwann, Liebig, Schröder et Dusk,

Vander Broek, Pasteur, Buchner, Linthner et Croft Hill. L'aut. examine ensuite comment se fait la décomp. du sucre par fermentat. en dét. la vitesse réactionnelle et l'augm. du p. de la levure. Les exp. de l'aut. montrent que le glucose a une grande influence sur la quant. de glucose décomp., que, notamment, en prés. de beauc. de glucose, l'intens. ferm. dim. ; ce n'est pas une action osmot., car il n'y a aucun rapport avec la somme des mol. gr. Les essais tentés pour rechercher si la réact. fermentat. est reversible n'ont pas abouti. — *Chemisch. Weekblad,* 1903, 1, 133-138, 149-154, 161-167 ; 12/12, 19/12, 26/12. [Nov.]. Wageningen. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G. Arachequesne, *L'alcool de synthèse.* L'aut. décrit très sommairement le procédé industriel de fab. de l'alcool par synthèse, utilisé par la Compagnie Urbaine à l'usine de Saint-Alban-des-Villars (Savoie). On prépare un carbure spécial avec du charbon, de la chaux et certains oxydes métalliques, lequel donne avec l'eau directement de l'éthylène. Ce gaz est barboté dans de l'ac. sulfurique.

La décomp. de l'ac. sulfovinique par l'eau en présence d'air peut donner lieu à la formation d'ac. acétique et d'acétone et même de produits azotés, dont des traces d'ac. prussique communiquant à l'alcool un léger goût de kirsch.

D'autres produits secondaires se forment également sous l'influence des impuretés de l'acide et de l'eau, notamment le soufre qui donne des produits sulfurés et sulfonés dont on peut se débarrasser comme dans la fabrication de l'éther. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 281-286 ; Septembre. (*E. Sellier.*)

Em. Manceau, *Sur les caractères chimiques des vins provenant de vignes atteintes par le mildew.* Le moût de vigne atteinte de mildew est moins sucré et plus acide que les moûts de vigne sulfatées. Les matières minérales sont moins abondantes dans le premier moût ; ces variations n'atteignent ni P^2O^5 ni K^2O. Le caractère le plus important est la proportion exagérée de matières albuminoïdes. — *C. r.*, 1903, 137, 998-1000 : [7/12*]. (*A. Granger.*)

L. Grünhut, *L'acide sulfureux dans le vin.* Les vins dont le facteur d'alcalinité est inférieur à 0,65 et dont la teneur en anhydride sulfurique est simultanément sup. à 20 % des cendres, doivent être cons. comme soufrés à l'excès, même quand la teneur en anh. sulfureux libre et comb. se trouve dans les limites normales. L'aut. comm. l'analyse de 48 vins blancs et 7 vins rouges. — *Z. Untersuch. Nahrungs- u. G. Mittel*, 1903, 6, 927-939 ; 15/10. Wiesbaden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G. Halphen, *Analyse et différenciation des mistelles et des vins de liqueur.* Le tarif douanier applicable aux mistelles et celui applicable aux vins de liqueur étant fort différents, il y a intérêt à différencier ces deux produits. Les mistelles sont des moûts de raisins frais additionnés d'une quantité suffisante d'alcool pour que le sucre y contenu se conserve sans transformation : elles le contiennent donc en entier. Les vins de liqueur sont des liquides contenant une partie de sucre initial non transformé, soit que la transformation s'arrête spontanément par suite de la formation d'une quantité suffisante d'alcool, soit qu'on l'arrête par addition d'alcool alors qu'une partie seulement du sucre a subi la transformation. La différence des mistelles et des vins de liqueur porte donc uniquement sur la constatation d'une fermentation.

Tout d'abord, il était logique de rechercher la glycérine et l'ac. succinique comme caractéristiques de la fermentation ; malheureusement il n'est pas prouvé que certains moûts soient exempts d'ac. succinique et d'autre part l'addition de glycérine est fort possible. En second lieu, il y a lieu de tenir compte des matières azotées, lesquelles se transforment en matières protéiques par fermentation. Selon nos connaissances sur ce sujet, on peut poser que l'azote ammoniacal est le plus aisément transformable, qu'il s'agisse d'un composé minéral ou organique ; les azotates sont peu favorables à la formation de la cellule ; quant à l'albumine, caséine, asparagine, etc., elles sont rebelles à la transformation. La disparition d'Az ammoniacal serait donc un caractère révélant la fermentation si tous les moûts étaient azotés (Az ammoniacal) et si l'azote ammoniacal n'était pas susceptible de s'y accumuler par suite de fermentation défectueuse.

En troisième lieu, l'acidité volatile étant faible pour les moûts et augmentant par la fermentation, on pourra utiliser cette valeur dans le cas qui nous occupe. Combinant cette valeur à la précédente on peut conclure : A, un liquide pauvre en Az ammoniacal et en ac. volatils n'a pas fermenté ; B, un liquide riche en ces deux éléments devra être examiné de plus près ; C, peu d'azote et une proportion normale d'ac. caractérisera la fermentation. Il y a lieu de remarquer que pour les cas B, C l'addition frauduleuse d'ac. volatils est possible. C'est alors qu'il y a lieu d'examiner la nature des sucres. Le sucre des moûts est constitué par des poids égaux de glucose et de lévulose, et c'est le premier qui est attaqué d'abord par les ferments ; la variation de cette proportion est donc une caractéristique de la fermentation. Dans ce cas, il y a lieu de remarquer que, selon le cépage, la valeur $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ varie de 0,88 à 1,15 ; que la maturation augmente le lévulose, le glucose se formant d'abord, que les bactéries dévorent plus de glucose que de l'autre sucre, et que, dans certains cas, la fermentation détruit d'abord le lévulose.

En résumé, il faudra, pour affirmer la fermentation, doser : 1° l'azote ammoniacal ; 2° les acides volatils : 3° le glucose et le lévulose ; 4° la glycérine.

Dosage de l'azote ammoniacal. On concentre à 150cc. le double de ce vol. acidulé à SO^4H^2. On ajoute alors assez d'acétate de soude 1/10 pour qu'il se forme un ppté ; on filtre. On prend une partie aliquote du liquide et on ajoute autant de sulfate de soude 1/10 qu'on a ajouté d'acétate. On distille en présence de 10gr. magnésie et on dose l'ammoniaque reçue dans HCl par pesée de platine, lequel, multiplié par 0,14257, donne l'azote cherché.

Dosage des acides volatils. On dose l'acidité totale, puis l'acidité fixe par évaporation sur SO^4H^2 de 10cc. de vin. La différence donne les acides volatils.

Dosage de la glycérine par la méthode LABORDE (V. *A. ch. anal.*, 1899, 76).

Dosage des sucres. Méthode ROCQUES (*A. ch. anal.*, 1900, 218, et *Rép.*, 1901, 1, 77). En terminant, l'aut. donne un tableau de différentes valeurs des composés dosés. — *A. ch. anal.*, 1903, 8, 246-252; 291-295; Juillet-Août. (*G. Reverdy.*)

Ch. Blarez, *Sur la teneur des vins mistelles et des autres vins en acides solubles dans l'éther, comme moyen de différenciation.* Les mistelles ne renferment que le tiers de la quantité d'acides solubles dans l'éther (ac. malique et succinique principalement) que l'on a trouvée dans les autres vins. — *C. r.*, 1903, 137, 64-65; [6/7*]. (*A. Granger.*)

J. Laborde, *Sur le dosage de l'ammoniaque dans les vins et son rôle dans la différenciation des mistelles d'avec les vins de liqueur.* Le fait de l'existence de bases cycliques volatiles et de leur augmentation pendant la fermentation, signalé par MM. GAUTIER et HALPHEN, ne se retrouve pas sensiblement pour les moûts et vins du Bordelais (*C. r.*, 1903, [8/6*]; *Rép.*, 1903). L'ammoniaque contenue naturellement dans le moût de raisin est utilisée par les levures; mais il peut en rester dans le vin suivant la nature du moût, la levure, les conditions de la fermentation, etc. — *C. r.*, 1903, 137, 334-336; [3/8*]. (*A. Granger.*)

Cari-Mantrand, *Note relative à l'emploi d'un nouveau dénaturant des alcools d'industrie.* L'aut. rappelle qu'il avait proposé le cyanure de méthyle (acétonitrile). — *Bl.*, 1903, [3], 29, 765; 20/7. (*A. Granger.*)

E. Barbet, *Sur l'utilisation des marcs.* L'aut. constate que, contrairement à ce qui se passe en Champagne, la viticulture du Midi ne tire pas parti des marcs comme elle pourrait le faire. Ces marcs contiennent 4 1/2 % d'alcool: en outre, il y a une grande quantité de tartre quand on a fermenté en présence de la râfle pour faire du vin rouge. L'Italie a créé de nombreuses distilleries syndicales pour les marcs. Après l'extraction des pépins et du tartre, les pépins peuvent servir dans l'alimentation des volailles ou pour la fabrication d'une huile excellente. La râfle épuisée constitue un bon engrais. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 37-38; Juillet-Août. (*E. Sellier.*)

Huiles essentielles, matières odorantes naturelles et artificielles.

P. Jeancard et **C. Satie**, *Recherches comparatives sur les essences de néroli distillées en 1901, 1902, 1903.* Pendant le mois de mai, le pouvoir rotatoire devient de plus en plus dextrogyre, D. varie, l'indice de saponification diminue et la teneur en alcools tertiaires augmente. Le rendement en essence dépend de l'état hygrométrique des cinq premiers mois de l'année. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 992-998; 5/10. Cannes, Lab. de la Maison JEANCARD fils. (*A. Granger.*)

Ernest Goulding, *Constituants de l'huile volatile provenant de l'écorce du Cinnamomum Pedatinervium de Fiji.* (Voyez *Soc.*, 1903, 83, 1093). — *Proc.*, 1903, 19, 201; 14/11. (*Ed. Salles.*)

O. Silberrad, *Huiles essentielles.* L'aut. considère les huiles essentielles synthétiques et donne comme exemp. de découverte récente la carvone, $C^{10}H^{14}O$, qui peut être obtenue directement du limonène par auto-oxydation. L'explication ci-dessus est confirmée par le fait que l'aut. a récemment réussi à isoler un alcool monoatomique comme produit intermédiaire, et correspondant au carvol.

Limonène								Carvone
CH^3		CH^3		CH^3		CH^3		CH^3
C	$+ H^2O + O$	C(OH)	$- H^2O$	C	$+ H^2O + O$	C.(OH)	$- 2H^2O$	C
CH^2 = CH	→	CH^2 CH(OH)	→	CH^2 = C(OH)	→	CH^2 $C(OH)^2$	→	CH = CO
CH^2 CH^2		CH^2 CH^2		CH^2 CH^2		CH^2 CH^2		CH^2 CH^2
CH		CH		CH		CH		CH
$CH^3.C:CH^2$		$CH^3.C:CH^2$		$CH^3.C:CH^3$		$CH^4.C:CH^3$		$CH^3.C:CH^2$

L'aut. considère ensuite les méthodes variables d'obtention des huiles essentielles et montre que les méthodes d'extraction diffèrent suivant les essences. Il termine par des chiffres donnant le rendement et le prix de ces essences. — *Ch. N.*, 1903, 88, 216; 30/10. (*Laurent*)

CHIMIE ANALYTIQUE

B. Swaab, *L'appareil de* HALDANE; *nouvelle méthode pour doser l'anhydride carbonique dans l'air.* — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 177-182; 2/1. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Jolles, *Azotomètre pour le dosage de l'acide urique et de l'urée dans l'urine.* — *Oest. Ch. Ztg.*, 1903, 6, 509-10; 15/11. Vienne, Chem.-mikroskop. Lab. von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles.

J.-J. Pennink, *Appareil pour l'analyse du lait.* App. en verre permettant par évap. de doser l'extrait, puis par dissol. de la graisse par le benzène, de doser la graisse. — *Chemisch Weekblad*, 1903, 1, 171-172; 26/12. [19/10]. Rotterdam. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Behrens, *p-Nitrophénylhydrazine, réactif microchimique.* L'aut. emploie une solution aq. de chlorhydrate de p.-nitrophénylhydrazine, clarifiée, s'il y a lieu, par une gouttelette d'ac. acét.; l'addition d'acétate de sodium est nuisible. Les aldéhydes formique et acét. fournissent des aig. jaune citron, fendues, de 500μ de largeur, impossibles à différencier les unes des autres; l'aldéhyde propylique donne naissance à des aig. semblables, mais de moitié moins longues; l'aldéhyde butyrique prod. d'abord un ppté jaune, pulvérulent, se transformant par un long repos ou par l'addition d'une petite quantité d'alcool en aig. jaune orangé de 80μ de long. Les aldéhydes valérique et œnanthylique ne donnent que des gouttelettes. Le glyoxal se comporte comme l'aldéhyde butylique: poudre jaune, donnant, avec un excès de réact., de très petites aig. rouges d'osazone. Le furfurol prod. des étoiles formées d'aig. jaunes. Avec l'acroléine, on obtient des étoiles (150μ) formées par la réunion d'aig. Pour appliquer la réact. à la glycérine, on ajoute à la sol. glycérineuse, avant la fin de l'évap., du bisulfate de potassium et un petit tampon d'amiante en longs filaments. De cette manière, on peut, sans danger, terminer l'opération dans une petite éprouvette et conduire directement l'acroléine dans une goutte de réact. Le réact. convient également aux sol. d'acétone; les cristaux qu'on obtient sont très caractéristiques. On peut utiliser la réact. à la recherche de matières de dénaturation acétoniques dans les spiritueux. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1105; 11/11. Delft, Mikrochem. Lab. d. polytechn. Schule. (*Willenz.*)

H. Baubigny et **P. Rivals**, *Conditions de séparation de l'iode sous forme d'iodure cuivreux dans un mélange de chlorures, bromures et iodures alcalins.* De tous les procédés, celui qui consiste à précipiter I par simple addition du $Cu SO^4$ est le moins mauvais si l'on opère en présence de chlorures et bromures. La méthode est peu exacte; aussi est-il avantageux d'ajouter un arsénite alcalin (le triple du poids de la prise de matière) et un sel ferreux à la liqueur contenant un excès de $Cu SO^4$. I se ppte totalement à l'état de Cu^2I^2, tandis que l'arsénite de Cu passe à l'état de $CuHAsO^4$ suivant la réact. : $2AsO^3Cu.H + I^2 + 2H^2O + 2CuSO^4 = 2CuHAsO^4 + Cu^2I^2 + 2H^2SO^4$. La réact. a lieu à froid. Les bromure et chlorure de Cu ne sont pas réduits même après 24h. — *C. r.*, 1903, 137, 753-755; [9/11*]. (*A. Granger.*)

H. Baubigny et **P. Rivals**, *Séparation de l'iode dans les sels halogénés alcalins d'avec le chlore et le brome, par sa transformation en acide iodique, et mode de préparation de l'iode pur.* On alcalinise la liqueur avec 1gr. environ de Na^2CO^3 et l'on ajoute $KMnO^4$ jusqu'à coloration en rose. I passe à l'état de HIO^3 avec dépôt de $2MnO^2,H^2O$. On peut alors profiter de la volatilité de Cl et Br pour les séparer. Pour obtenir I pur, on utilise la réduction totale de IO^3H et HI suivant : $HIO^3 + 5HI = 3H^2O + 3I^2$. On réduit I amené à l'état d'iodate, en en réservant 1/6, par les sulfites alcalins, après expulsion de Cl et Br et l'on ajoute à l'iodure l'iodate mis en réserve. Tout I se ppte; il faut avoir soin de réduire avant $KMnO^4$ par l'alcool. — *C. r.*, 1903, 137, 927-929; [30/11*]. (*A. Granger.*)

J.-D. Pennock et **D.-A. Morton**, *Méthode rapide pour la détermination du soufre dans la houille et le coke.* Cette méthode est une combinaison du procédé de Sundström pour l'oxydation complète du charbon par Na^2O^2 et de celui d'Andrews pour la détermin. volumétrique du S ainsi formé, avec quelques modific. suggérées aux aut. par la pratique d'un millier de déterminations. La méthode est exacte à quelques centièmes pour cent et très rapide (2 à 3 détermin. à l'heure). Elle peut être employée pour la détermin. du S dans certaines subst. organiques et inorganiques. — *Am. Soc.*, 1903, 25, no 12, 1265-69; Décembre. Syracuse (N.Y.), Lab. of the Solvay Process Co. (*L.*)

F. Raschig, *Dosage de l'acide sulfurique au moyen de la benzidine.* Communication compl. sur ce procédé. On broie 40gr. de benzidine avec 40cc. d'eau, introduit dans un ballon d'un l., ajoute 50cc. HCl conc. et pur et, après dissol., amène à 1000cc.. On emploie 150cc. de liq. diluée de vingt vol. d'eau pour ppter 0gr.,1 d'H^2SO^4.

On fait couler la liq. de sulfate dans la sol. de benzidine. Après quelque temps, le ppté de sulfate de benzidine est filtré à la trompe et lavé avec très peu d'eau (5 à 10cc.) à deux reprises. Le ppté est mis en suspension dans une p. q. d'eau et titré avec NaOH dixième normale en présence des débris du filtre et de phénolphtaléine à 50°.

La méthode est applicable au dosage du soufre dans les pyrites. On attaque 0gr.,8 par l'eau régale, évapore à sec, redissout dans 50cc. d'une sol. à 1 °/o de chlorhydrate d'hydrazine qui réduit le fer au minimum; on dilue (sans filtrer), amène à 250cc., prélève 50cc. que l'on fait couler dans 400cc. de sol. de benzidine. Au bout de 5m. on filtre à la trompe, lave avec 20cc. d'eau et titre le ppté par NaOH; le nb. de cc. employés donne direct. la teneur en soufre cherchée. L'erreur n'atteint pas 0,25 °/o. — *Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 818-823; 25/8. (*E. Campagne.*)

W.-J. Müller, *Titration de l'acide sulfurique au moyen du chlorhydrate de benzidine.* Au sujet d'une récente communication de Raschig sur cette méthode (*Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 617), l'aut. indique qu'il a obtenu de bons résultats en opérant la pptation à froid au moyen d'une sol. diluée de chlorhydrate de benzidine; dans ces conditions, le ppté n'entraîne pas de chlorhydrate et l'on peut titrer la liqueur, ce qui est plus commode que la titration du ppté. Pour le lavage de celui-ci, il recommande d'employer toujours le même volume, soit 200cc. — *Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 653-655; 7/7. (*E. Campagne.*)

C. Marie et **L.-J. Bunel**, *Sur le dosage des persulfates.* On dissout 0gr.,3 environ de matière dans 100cc. H^2O et on neutralise ensuite en présence de méthylorange.

On ajoute 2cc. alcool méthylique et chauffe 5m. à 70-80°, puis on donne 10m. d'ébull. On titre alors avec NaOH N/10. La mol. SO^4M se dédouble en présence d'H^2O et d'alcool méthylique en

SO^4M^2, H^2SO^4 et O qui oxyde l'alcool. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 930-933; 5/10. Paris, Fac. des Sciences, Inst. chim. appliquée. (*A. Granger.*)

H. Moissan, *Dosage de l'argon dans l'air atmosphérique.* On utilise le Ca métallique pour l'absorption totale de O et Az. Le gaz traverse d'abord un tube, chauffé au rouge sombre, rempli de CaO et Mg, puis un tube contenant du Ca. Une trompe permet de faire circuler le gaz pendant plusieurs heures sur ces tubes. Les résultats d'analyses effectuées sur de l'air de provenances diverses montrent que la teneur de l'air en argon est d'une grande constance; un seul échantillon provenant de l'Atlantique est un peu plus riche. — *C. r.*, 1903, 137, 600-606; [19/10*]. Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

Gab. Bertrand, *Emploi de la bombe calorimétrique de* BERTHELOT *pour démontrer l'existence de l'arsenic dans l'organisme.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1903. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 920-925; 5/10. (*A. Granger.*)

D. Vitali, *Sur la manière de se comporter de l'acide cacodylique et de l'arrhénal dans l'appareil de* MARSH. L'ac. cacodylique ne donne pas d'anneau d'arsenic métallique dans l'app. de MARSH lorsque l'on ajoute du chlorure de platine pour favoriser l'action de HCl sur le zinc. Probablement, il se forme un composé fixe entre l'ac. cacodylique et l'ac. chloroplatinique. Au contraire, si l'on n'ajoute pas de chlorure platinique, ou si l'on fait usage d'un fort excès d'HCl, il se forme des fumées blanches et l'anneau métallique.

L'arrhénal (monométhylarsinate de sodium) se comporte d'une manière analogue en prés. de chlorure de platine; dans l'absence de celui-ci, il donne l'anneau sans les fumées blanches.

L'aut. fait remarquer aussi d'autres différences entre l'ac. cacodylique et l'arrhénal. — *Boll. Chim. Farm.*, 1903, 42, 641-645; Octobre. Bologne, Inst. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Urbain et **H. Lacombe**, *Sur une séparation rigoureuse dans la série des terres rares.* Les aut. mettent à profit l'isomorphisme du nitrate double de Mg et Bi avec les nitrates doubles de Mg et des terres rares. On fractionne à l'état de nitrates magnésiens : 1° des terres rares riches en samarium; 2° des terres rares riches en gadolinium. Dans les deux cas, on ajoute aux nitrates magnésiens des terres rares une quantité notable de nitrate de Mg et Bi. On a vu, après 35 séries de fractionnement portant sur 16 fractions, que le néodyme se concentre dans la fraction de tête et y demeure tant qu'il est en présence de Bi; Sa vient ensuite. La proportion de terres rares décroît en même temps que celle de Bi augmente. Dans la première expérience, où l'on traitait des terres riches en samarium, les fractions 11 et 12 ne contenaient qu'une trace de terres rares. Dans la seconde expérience, avec les terres pauvres en Sa, les fractions 4, 5 et 6 ne renfermaient que Bi; les terres apparaissent de nouveau dans les fractions suivantes et leur quantité croît jusqu'à l'extrémité du fractionnement tandis que celle du Bi diminue. Ce dernier élément s'intercale entre le samarium et le gadolinium. — *C. r.*, 1903, 137, 792-794; [16/11*]. (*A. Granger.*)

H. Causse, *Sur la séparation et le dosage du fer et de l'acide phosphorique dans les eaux.* Le fer et l'ac. phosphorique contenus dans les eaux y sont comme occlus, unis à la matière organique et constituant des ions complexes. Pour ppter ces deux corps, on a recours au chloromercurate de p-amidobenzène-sulfonate de Na. Fe est ppté à l'état de Fe^2O^3, H^3PO^4 sous forme de phosphate de Hg. Le ppté est filtré, lavé et entraîné dans un tube; on remplace l'eau qui le baigne par HCl. La solut. dans HCl contient Fe et H^3PO^4; on l'évapore; on dessèche le résidu, que l'on mélange avec $1^{gr.}$ Na^2CO^3 et on calcine. On reprend par $HAzO^3$, dessèche, calcine et reprend par l'eau. — *C. r.*, 1903, 137, 708-710; [2/11*]. (*A. Granger.*)

Hollard et **Bertiaux**, *Séparations électrolytiques: 1° du manganèse d'avec le fer; 2° de l'aluminium d'avec le fer ou le Ni; 3° du zinc d'avec le fer.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1903, 3, 383. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 926-930; 5/10. (*A. Granger.*)

Hollard et **Bertiaux**, *Influence des gaz sur la séparation des métaux par électrolyse : séparation du nickel et du zinc.* La théorie indique que chaque métal doit se déposer à partir d'une tension de polarisation qui lui est propre. Dans la pratique, les métaux tels que Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, qui ont une tension de polarisation supérieure à celle de H, ne peuvent être séparés par accroissement graduel de la tension électrique aux électrodes, par suite de l'accroissement de résistance considérable dû aux dégagements gazeux. Une fraction du courant seule est utilisée; à la fin de l'électrolyse, la conc. devient très petite. On utilise l'action réductrice de SO^2 pour empêcher le dég. d'O à l'anode. Ni et Zn à l'état de $ZnSO^4$ et $NiSO^4$ sont additionnés de $(AzH^4)^2SO^4$ $10^{gr.}$, $MgSO^4$ $10^{gr.}$, solut. sat. de SO^2 $5^{cc.}$, solut. AzH^3 (D. 0,924.) $25^{cc.}$. On étend à $300^{cc.}$ et électrolyse à 90° avec $0^{a.},1$. Au bout de $4^{h.}$ pour $0^{gr.},25$ de Ni au maximum, une prise de liquide ne doit plus se colorer avec $(AzH^4)^2S$. On laisse agir le courant encore une heure. — *C. r.*, 1903, 137, 853-855; [23/11*]. (*A. Granger.*)

H. Walters, *Détermination volumétrique du Mn dans le fer et l'acier.* L'aut. trouve qu'il n'est pas nécessaire de ppter, comme l'indique STEHMAN (*Am. Soc.*, 1902, 24, 1206), le sel d'Ag à l'état de ClAg si la sol. est refroidie avant la titration. Il indique la méthode suivante : Pour l'acier on pèse $0^{gr.},2$; on ajoute $10^{cc.}$ d'$HAzO^3$($D = 1,2$), chauffe jusqu'à disparition de fumées rouges, ajoute $15^{cc.}$ d'une sol. d'$AgAzO^3$ ($1^{gr.},33$ par lit.), puis $0^{gr.},5$ de persulfate d'AzH^4; on chauffe une demi-minute et laisse refroidir. Les résultats obtenus sont très exacts et concordent suivant les différentes méthodes employées. En résumé, les résultats sont les mêmes, que l'Ag soit séparé ou non, et de plus on peut employer H^2O^2 aussi bien que l'arsénite de Na. Si l'Ag n'est pas ppté, la titration doit être faite rapid., car le persulfate et le nitrate d'Ag tendent à reproduire la coloration. — *Ch. N.*, 1903, 88, 241-242; 13/11. (*Laurent.*)

C. Boucher, *Sur une nouvelle méthode d'attaque des galènes et des chalcopyrites.* Le minéral porphyrisé est chauffé avec 4 à 5 fois son poids d'un mél. de 3 p. de persulfate de Na et 1 p. de $AzH^4.AzO^3$. Le résidu est formé par la gangue et les sulfates insol. Ce mode d'attaque n'est pas applicable aux minéraux sulfurés tels que : blende, pyrite, stibine, mispickel, etc. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 933-936; 5/10. (*A. Granger.*)

A. Jorissen. *Une réaction sensible du titane. Présence de composés titaniques sur le terrain houiller de Liège.* Le prod à examiner est chauffé à la flamme sur un fil de platine avec un excès de $KHSO^4$; on introduit alors la perle dans 20-30 gttes de H^2SO^4 contenant 0,01 à 0gr,02 d'ac. salicylique. En cas de présence de titane, les fragments de perle se colorent en rouge. La réaction ne peut être faite en présence de vanadium, de tungstène ou de molybdène. L'aut. a reconnu la prés. de titane dans de l'oligiste spéculaire et du phyllade ottrelitifère. — *Bl. Acad.* (Bruxelles), 1903, 902-907 ; 10/10. Liège. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Crespolani. *Recherches bromatologique et toxicologique de l'aldéhyde formique et sa détermination quantitative.* Résumé des méthodes de recherches et de dosage de l'aldéhyde formique, avec des expériences toxicologiques. — *Boll. Chim. Farm.*, 1903, 42, 606-614, 646-648, 675-679; Octobre-Novembre. Bologne, Inst. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

H.-O. et **F.-W. Carpenter,** *Dosage de l'hydroxylamine.* On ajoute de 10 à 20cc. de la sol. à une sol. chaude de carbonate ou de tartrate de cuivre potassique ; le mélange est porté à l'ébull., l'oxyde de cuivre recueilli dans un creuset de Gooch, lavé à l'eau chaude et dissous dans une sol. de sulfate ferrique dans une atmosphère de CO^2. Le sel ferreux est titré par le permanganate. Quatre mol. de permanganate correspondent à 10 mol. d'hydroxylamine. — *Proc.*, 1903, 19, 228; 14/11. (*Ed. Salles.*)

J. Aslanoglou, *Dosage de la morphine dans l'opium.* Prélever 10gr. d'un échantillon moyen, les épuiser par l'eau, filtrer sans dépasser 100cc.. On extrait trois fois, évapore à sec ; le résidu, qui contient les alcaloïdes de l'opium, est dissous dans 75cc. d'eau, filtré et amené à 100cc.. On ajoute ensuite 25 à 30cc. d'alcool à 94 °/₀, on agite une 1/2 heure. On ajoute 3 à 4cc. d'AzH^3 (D = 0,959), on agite une 1/2 heure et on abandonne 12h. pour la pptation. Il faut avoir soin de faire la pptation dans des ballons bien bouchés. On filtre ensuite sur un filtre taré. On lave avec 25cc. d'eau, on laisse égoutter, dessèche partiellement à 60°, on lave ensuite à l'éther, dessèche une heure à 60°, puis élève la t. à 75° jusqu'à dessiccation complète, ce qui exige 2 ou 3 heures. Transférer le filtre contenant la morphine sous un dessiccateur, laisser refroidir et peser. Pour le calcul, on tiendra compte de la solubilité partielle de la morphine dans l'alcool, AzH^3 et H^2O. Ce facteur varie avec la t. ; à 15°, pour 100cc. de liquide, F = 0,004583 ; à 20°, 0,00491 ; à 25°, 0,005237 ; à 30°, 0,005564. — *Ch. N.*, 1903, 88, 286-287 ; 11/12. (*Laurent.*)

Schumacher-Kopp, *Sur les réactions du violet de méthyle et de la tropéoline.* On admet que le violet de méthyle devient vert ou bleu sous l'influence des ac. minéraux. Cela est vrai pour les ac. chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique, mais point pour l'ac. borique qui ne prod. aucune réact. D'autre part, le violet de méthyle devient bleu vert par les ac. oxalique, tartrique, lactique, bleu par l'ac. citrique et ne change pas par l'ac. acétique.

La tropéoline se comporte d'une manière analogue. HCl, H^2SO^4, $HAzO^3$ et H^3PO^4 la font virer au rouge violet, l'ac. borique est sans action. Avec les ac. oxalique et tartrique — teinte rouge violet. l'ac. citrique — teinte jaune rouge ; l'ac. lactique — teinte rose ; l'ac. acét. — teinte rouge cerise. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1176 ; 2/12. Lucerne. (*Willenz.*)

G. Griggi, *Recherche rapide du curcuma dans la rhubarbe en poudre.* La méthode de l'aut. se fonde sur la réaction du curcuma avec l'ac. borique. — *Boll. Chim. Farm.*, 1903, 42, 545-546 ; Septembre. (*Rossi.*)

H.-W. Hillyer, *Méthode pour classer les savons d'après leur pouvoir détergent.* La méthode de l'aut. est basée sur le fait que, lorsqu'une solution de savon forme des gouttes à la surface de l'huile, le nombre de gouttes formées par un vol. déterm. de sol. dépend de la quant. de savon présente dans la sol. et est une mesure de la force émulsifiante de cette sol., facteur prépondérant de son pouvoir détergent.

L'app. consiste en une pipette sphérique, contenant la sol. de savon, et terminée par un tube capillaire ; elle plonge dans un tube coudé renfermant de l'huile de kérosène, où la sol. coule goutte à goutte en remontant par l'autre coude. L'app. entier peut être placé dans un manchon de vapeur pour les essais à chaud. Le nombre des gouttes est comparé à ceux que donnent des sol. étalons, contenant des quant. connues de palmitate ou d'oléate de soude. — *Am. Soc.*, 1903, 25, n° 12, 1256-65 ; Décembre. Lab. of org. Chem., Univ. of Wisconsin. (*L.*)

Utz, *Contribution à l'analyse de l'huile de pavot.* Toutes les huiles de pavot du commerce même les plus pures, renferment de l'huile de sésame, c.-à-d. qu'elles donnent les réact. de Soltsien et de Baudouin. La présence de l'huile de sésame est tout accidentelle et est due à une préparation peu soignée. L'indice d'iode de l'huile de pavot pure, prép. par l'aut., est plus élevé (153,48-157,52) que celui indiqué par les différents aut. pour l'huile du commerce (134-143) : de même, l'huile pure est inactive sur la lumière polarisée, tandis que l'huile du commerce est dextrogyre. L'huile de sésame abaisse l'indice de réfraction de l'huile de pavot, et la détermination de cette constante permet de déceler la présence de l'huile de sésame dans l'huile de pavot. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1176-77 ; 2/12. Wurtzbourg, Chem. Abtheilung der hygienisch chem Untersuchungsstation, II Armee-Korps. (*Willenz.*)

6.

G. Volpino, *Une nouvelle méthode de dosage des farines de qualité inférieure dans la farine de froment.* Méthode basée sur le dosage du gluten dont la quant. diminue avec la dimin. de qual. de la farine, et avec la quant. de farine étrangère. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u-G. Mittel,* **1903, 6,** 1089-1095; 1/12. Hyg. Inst. Kgl. Universitæt Turin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W. Lohmann, *Manière de différencier l'eau distillée et l'eau ordinaire dans l'eau minérale artificielle.* Proc. optique. Une couche de 50-75cc. d'eau dist. est d'un bleu verdâtre, tandis que l'eau ordinaire, tenant en suspension des particules microscopiques d'ocre, est d'un jaune manifeste. Il ne faut jamais négliger de rechercher AzH^3, Az^2O^3, Az^2O^5. — *Z. öffentl. Ch.*, **1903, 9,** 458-59; 15/12 [12/10]. Berlin. (*Willenz.*)

E. Klimenko, *Une nouvelle méthode simple pour la recherche et le dosage de l'acide hypochloreux.* Méthode basée sur la réact. suivante : $HClO + HCl + 2KI = H^2O + KCl + I^2$. — *Fr.*, **1903, 42,** 718-24; Novembre-Décembre. Odessa, Neue russische Universität. (*Willenz.*)

G. Lunge, *Sur la détermination du soufre dans les pyrites.* Réfute les causes d'erreurs que Silberberger a récemment attribuées à sa vieille méthode d'après les résultats de laquelle on vend annuellement des millions de tonnes de pyrites. — *B.*, **1903, 36,** 3387-3389; [8/10]. Zürich. (*G. Laloue.*)

W. Feld, *Sur le dosage de sulfures et de sels haloïdes mélangés.* Les mélanges de sels haloïdes et de sulfures renferment ordinairement aussi des polysulfures et des hyposulfites. Pour y doser le soufre total, on dist. dans un courant de CO^2, en présence de HCl ou de H^2SO^4 et de Al, et on reçoit H^2S formé dans une solution d'iode. La détermination de l'haloïde se fait de la manière suivante. On chauffe la subst. à examiner avec de l'oxyde mercurique (exempt de Cl). De cette manière, toutes les comb. sulfurées sont pptées sous forme de HgS. Lorsqu'on a affaire à des solutions alcalines, il est bon de les additionner au préalable de sulfate de magnésium ; quant aux solutions ac., on les neutralise par MgO. Dans le liq. débarrassé du soufre, on ppte les haloïdes par l'argent. Lorsque le liq. à analyser renferme des subst. à même de former du chlorure mercureux avec HgO, il faut opérer en sol. rendue alcaline par MgO. L'ammoniaque doit être chassée, s'il y a lieu, par dist., avant le traitement à l'HgO. — *Fr.*, **1903, 42,** 708-11; Novembre-Décembre. Höningen-sur-Rhin. (*Willenz.*)

E. Riegler, *Une méthode gazométrique et gravimétrique pour le dosage de l'ammoniaque.* Le principe de la méthode gazométrique repose sur la propriété de l'ammoniaque et de ses sels de former, par l'action d'un excès d'ac. iodique, du triodate d'ammonium $(AzH^4)H^2(IO^3)^3$, corps qui est insol. dans l'alcool dil. : $AzH^4Cl + 3HIO^3 = (AzH^4)H^2(IO^3)^3 + HCl$. En faisant agir du sulfate d'hydrazine sur le triiodate, celui-ci s'oxyde et il y a mise en liberté d'azote gazeux : $2AzH^4.H^2(IO^3)^3 + 9Az^2H^4.H^2SO^4 = (AzH^4)^2SO^4 + 8H^2SO^4 + 6HI + 18H^2O + 9Az^2$. Donc 9 mol. Az (= 252,72) correspondent à 2 mol. AzH^3 (=34,14) ou bien, en d'autres termes, 1cc. Az à 0° et 760mm. = 0gr.,017 AzH^3 et 0gr.,001 Az = 0gr.,1351 AzH^3. L'aut. emploie un app. spécial dont il donne une description détaillée. Le triiodate d'ammonium étant insol. dans l'alcool dil. peut servir au dosage gravimétrique de l'ammoniaque 1gr. triiodate = 0gr,0314 AzH^3. — *Fr.*, **1903, 42,** 677-86; Novembre-Décembre. (*Willenz.*)

A.-W. Rosworth et **W. Eissing**, *Burette et solutions normales pour le dosage de l'azote d'après* Kjeldahl. L'emploi de la burette et des solutions normales décrits plus bas dispense de tout calcul et de toute table. On opère sur 1gr. de subst. qu'on titre à l'aide de H^2SO^4 N/2 ou de HCl N/2 et d'alcali N/14,04. 1cc. de cette solution alcaline = 0gr.,001 Az et 1cc. ac. N/2 = 7cc.,02 alcali N/14,04. On se sert d'une burette ordinaire divisée en 0cc.,1, mais la graduation va de bas en haut, c.-à-d. que le 1 se trouve à la p. inf. et le 100 à la p. sup. Lorsqu'on veut faire un dosage d'Az, on verse 8cc. d'ac. N/2 dans le récipient collecteur, on dist. et titre à la liq. alcaline N/14,04. La burette doit marquer 56cc.,16 ; après titrage en retour du dist., la burette indique directement, après multiplication par dix, les unités pour 100 d'azote contenu dans la subst. examinée. Lorsque cette dernière renferme plus de 5 %, d'Az, on n'en prélève que 0gr.,5 ou bien on prend plus de 8cc. d'ac. N/2. — *Fr.*, **1903, 42,** 711-13; Novembre-Décembre. Kingston R. I., Rhode Island Agricultural Experiment. Station. (*Willenz.*)

J. Milbauer, *Sur le dosage de l'azote d'après* Kjeldahl *dans les hydrazones et les osazones.* L'aut. recommande l'emploi du persulfate de potassium comme agent oxydant. — *Fr.*, **1903, 42,** 725-32; Novembre-Décembre. Prague, Chem. Lab. der böhmischen technischen Hochschule. (*Willenz.*)

R.-H.-A. Plimmer, *Séparation et dosage du cyanure d'argent et du chlorure d'argent.* Le cyanure d'argent fraîchement ppté se dissout dans l'ac. nitrique froid, en dégageant la quantité théorique d'ac. cyanhydrique, de façon que le gaz en passant dans une sol. d'azotate d'argent donne une quantité de cyanure égale à celle employée. On peut ainsi séparer le cyanure d'argent du chlorure d'argent. — *Proc.*, **1903, 19,** 285; 31/12. (*Ed. Salles.*)

Arthur Fischer, *Séparation de l'argent et de l'antimoine par électrolyse.* Le premier essai de séparat. électrolytique de ces deux métaux avait été tenté par Freudenberg (*Ph. Ch.*, **12,** 97), mais cette méth. ne pouvait encore être employée telle que dans la pratique. L'aut. vient de la rendre très commode en fixant toutes les meilleures conditions dans lesquelles il faut se placer pour effectuer cette séparation. La séparat. électrolytique de Sb et Ag peut se faire en solut. nitrique, ammoniacale ou encore en présence de KCAz ; dans les deux derniers cas il faut que Sb soit à l'état pentavalent.

De ces trois solutions, l'ammoniacale est la moins recommandée, les deux autres donnent des résultats satisfaisants. — *B.*, **1903, 36,** 3345-3350 ; [5/10]. Techn. Hochsch. Aix-la-Chapelle. (*G. Laloue.*)

Em. Lecocq, *Sur une réaction nouvelle du molybdène.* L'aut. a appliqué à la réact. du molybdène, la diphényl-carbazide signalée par Cazeneuve (*C. r., du 4e congrès de Ch. appl.*, **1**, p. 147), comme réact. très sensible de quelques comp. métalliques. Il faut faire remarquer cependant que le molybdène ne développe de réact. qu'en milieu alcoolique. Voici les réact. observées par l'aut. A 10 cc. d'eau contenant 0 gr.,5 de molybdate d'ammonium et 2 gouttes HCl conc., on ajoute 20 cc. des différents alcools renfermant une pincée de diphénylcarbazide : alcool méthylique : mélange uniforme, bleu-indigo ; alcool éthylique : mélange uniforme, violet indigo ; alcool propylique : mélange uniforme, violet ; alcool butylique : deux liq. non miscibles, violet rouge ; alcool isobutylique, deux liq. non miscibles, violet rouge ; alcool amylique : deux liq. non miscibles, le liq. sup. d'un beau rose, l'inf. incolore. — *Bl. Assoc. belge Chim.*, **1903, 17,** 412-14 ; Novembre-Décembre. (*Willenz.*)

MATIÈRES ALIMENTAIRES, FALSIFICATIONS

L. Marcas, *Contribution à l'étude des laits à ascension lente.* Ces laits paresseux sont plus riches en beurre, en extrait et en cendres que d'ordinaire, mais ne sont pas anormaux au point de vue de leur comp. — *Bl. Agriculture* (Bruxelles), **1903, 19,** 1228-1234. Institut agricole de Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Lloyd, *Le contrôle des produits laitiers en Angleterre.*—*Rev. intern. falsif.*, **1903, 16,** 163-166. *A.-J.-J. Vandevelde.*)

L.-L. van Slyke, H.-A. Harding et **E.-B. Hart**, *L'enzyme de la présure cause des modifications chimiques des protéides du lait et du fromage.* Les aut. ont étudié l'act. de l'enzyme de la présure dans les cond. suivantes :

1° Dans le fromage contenant cet enzyme comme seul agent protéolytique avec ou sans acide et avec ou sans sel. Dans ces exp., tous les enzymes du lait sont détruits par un chauffage à 95-98° C. ; la propriété de coagulation de la caséine du lait est restaurée par l'add. de $CaCl^2$ ou de CO^2 ; tous les organismes sont rendus inactifs par chlf.

2° Dans le fromage contenant, outre l'enzyme de la présure, des organismes acidifiants et protéolytiques. Dans ces exp., les enzymes du lait furent détruits par chauffage ; il ne restait, comme seul agent protéolytique, que l'enzyme de la présure en présence d'acide et quelques organismes liquéfiants.

3° Dans le fromage contenant de la pepsine commerciale ajoutée à l'enzyme de la présure, avec de l'ac. chlorhydrique et les organismes qu'on rencontre pend. la maturation du fromage. Dans ces exp. les enzymes du lait furent détruits par chauffage et la pepsine ajoutée en quant. différentes.

4° En comparaison avec la pepsine commerciale sur la caséine du lait avec ou sans acide. Dans ces exp., les enzymes du lait furent détruits par chauff. et les organismes rendus inactifs par chlf.

5° En comparaison avec la pepsine commerciale sur le dilactase de paracaséine. Dans ces exp., l'enzyme de la présure et la pepsine commerciale, stérilisées par le formaldéhyde, agirent sur du dilactate de paracaséine stérile.

Les résultats de ces exp. conduisent aux conclusions suivantes : 1°. Dans chaque exp., soit avec le fromage, soit avec le lait, l'enzyme de la présure ou la pepsine n'ont peu ou pas d'act. protéolytique en l'absence d'acide, leur act. est, au contraire, marquée, quoique à des degrés divers, en prés. d'ac.

2° En l'absence d'ac. dans le fromage, il ne se forme pas de lactate de paracaséine et il y a peu ou pas de protéolyse ; en prés. d'ac., il se forme du monolactate de paracaséine, ou du dilactate, ceux-ci étant convertis par l'enzyme de la présure en composés azotés sol.

3° La pepsine a une act. analogue dans les mêmes conditions.

4° Dans les deux cas, le travail chimique accompli par les ferments se borne à la formation de paranucléine, de caséoses et de peptoses ; il se forme peu d'amides et pas d'ammoniaque.

5° L'enzyme de la présure est un ferment peptique, comme le prouve sa similitude d'action avec la pepsine commerciale.

6° Le sel paraît avoir peu ou pas d'act. sur l'act. de l'enzyme dans la maturation du fromage.

7° L'effet des conditions un peu anormales des exp. a été plutôt de diminuer l'act. de l'enzyme de la présure : celle-ci est certain. plus accusée dans les cond. normales.

8° Dans la plupart des exp., on a éliminé l'act. des enzymes du lait et des formes actives d'organismes contenus dans le lait. Or, dans le fromage normal, on trouve une accumulation d'amides et d'ammoniaque ; la formation de ces comp. ne peut être due qu'aux agents autres que l'enzyme de la présure. — *Am. Soc.*, **1903, 25,** n° 12, 1243-56 ; Décembre. Geneva (N.-Y.), New-York Agric. experim. Station. (*L.*)

Balland, *Expériences sur les matières grasses et l'acidité des farines.* En examinant différents échantillons de farine, fraîche et ancienne de provenances diverses, l'aut. arrive aux conclusions suivantes :

« Les matières grasses, dans les farines fraîches, sont constituées par une huile très fluide et des acides gras solides. Avec le temps, l'huile, qui est en très forte proportion au début, va en diminuant progressivement et finit par disparaître, alors que la proportion des ac. gras augmente. Le rapport entre l'huile et les ac. gras permet de s'assurer si une mouture est récente ou ancienne.

Les ac. gras, formés aux dépens de l'huile, disparaissent à leur tour ; on ne rencontre plus dans les très vieilles farines que des ac. organiques spéciaux (acétique, lactique).

L'acidité des farines est produite par des ac. gras solubles dans l'alcool à 95°.

L'acidité, indice de l'altération des farines, ne se rattache pas à des transformations microbiennes éprouvées par le gluten, mais vient directement des matières grasses ». — *J. Pharm. Chim.*, 1904, 64-70 ; [15/1]. (*H. Leroux.*)

A. Lam, *Extrait du rapport concernant l'examen des denrées alimentaires à Rotterdam pendant l'année 1902.* — *Rev. intern. des falsif.*, 1903, 16, 143-148 ; Nov.-Déc. [Oct.]. Rotterdam. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

BACTÉRIOLOGIE, HYGIÈNE, DÉSINFECTION

W. Omelianski, *Sur la décomposition de l'acide formique par les microbes.* Le *Bact. formicicum*, en agissant sur les formiates, donne du carbonate, CO^2 et H^2, d'après l'équ. $2(NaHCO^3 + H^2O) = Na^2CO^3 + H^2O + CO^2 + 2H^2$. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, 2e *Abth.*, 1903, 11, 256-259 ; 19/12. Kais. Inst. experim. Medizin in Petersburg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W. Omelianski, *Sur la décomposition de l'acide formique par les microbes* (*fin*). Les cult. aérobies et anaérobies donnent les mêmes résultats ; le *Bact. formicicum* fait ferm. les glucose, galactose, lactose, mannite, dulcite, arabinose et maltose. Les autres alcools, pas même l'alc. méth. ne se modifient. L'aut. étudie les cond. de la ferment. des div. prod. sur lesquels agit le *Bact. formicicum.* — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, 2e *Abth.* 1903, 11, 317-327 ; 31/12. Kaiserl. Inst. experim. Medizin in Petersburg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G.-Q. Ruata, *Analyse quantitative de l'eau au point de vue bactériologique* (fin). Critique de la méth. de Miquel. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, 2e *Abth.*, 1903, 11, 287-293 ; 19/11. Hyg. Inst. Kgl. Universität Bologne. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

O. Adler, *Sur les bactéries ferrugineuses et leurs rapports avec les eaux ferrugineuses naturelles thérapeutiques* (*suite et fin*). Etude du *Gallionella ferruginea ;* énumération des eaux où cette bact. se trouve. Cette bact. active cons. la préc. du fer, et est ainsi la cause du peu de stabilité des eaux ferrugineuses qu'au moyen d'antiseptiques on peut conserver longtemps inaltérées. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, 2e *Abth.*, 1903, 11, 277-287 ; 19/12. Pflanzenphysiol. Inst. k. k. Deutschen Univ, Prag. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Lux, *Sur la teneur en bactéries du lait trait fraîchement.* Etude du nombre de bactéries d'après les variations dans la vie des animaux, notamment de la nourriture. Aperçu bibliographique à la fin du mém. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, 2e *Abth.*, 1903, 11, 267-277 ; 19/12. Neuhausen (Sachsen). (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

S.-A. Seuverin, *Sur une nouvelle espèce de bactérie produisant l'arome du beurre.* La bact. décrite produit un arome spécial, et ne se dév. pas dans le lait ou la crème, mais dans le beurre lui-même, après deux à quatre semaines à t. d'appartements. L'aut. ne peut encore expliquer la formation de l'arome, et pourquoi cette formation est si tardive. — *C. B. Bakteriol.-u-Parasitenkunde*, 2e *Abth.*, 1903, 11, 260-266 ; 19/12. Kais. russ. Akklimatisationsgesellsch. für Pflanzen und Tiere in Moskau. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. von Freudenreich, *Sur la présence de bacilles butyriques exclusivement anaérobies et sur d'autres espèces anaérobies dans les fromages durs.* — *C. B. Bakteriol.-u-Parasitenkunde*, 2e *Abth.* 1903, 11, 327-330 ; 31/12. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Marchal, *Etude microbiologique d'un fromage toxique.* Le fromage produit une intoxication contenant un bacille du type *coli commune*, mais à caract. plutôt anaérobie et très virulent. — *Bl. Agriculture* (Bruxelles), 1903, 19, 673-677. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

N. Hecq, *Etude sur la fermentation visqueuse du pain.* Les microbes qui provoquent cette maladie, se dév. surtout en milieu neutre ou alc., on peut combattre l'infection par l'emploi de l'ac. acétique. — *Bl. Agriculture* (Bruxelles), 1903, 19, 678-682. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

R. Thiele, *Contribution à l'étude du sol. I. La détermination du nombre des microorganismes que renferme le sol.* Après un exposé complet de la bibliographie, l'aut. décrit son proc. qui consiste à secouer 1gr. de terre dans un flac. d'Erlenmeyer avec une sol. de NaCl en présence de rognures d'émail ; on opère ensuite par dilution. Tout le matériel empl. est nécessairement stérilisé. — *C. B. Bakteriol-u-Parasitenkunde*, 2e *Abth.* 1903, 11, 251-255 ; 19/12. Inst. für landw. Pflanzenproduktionslehre in Breslau. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

Karl Braun, *Contribution à la connaissance de l'action des ferments.* (III) (voyez aussi Braun et Behrendt, *B.*, 36, 1142, et *Chem. Zeitschr.*, 2, 18 et 569). — *B.*, 1903, 36, 3003-3005 ; [7/8]. Lab. de Braun et Krühn, à Berlin. (*G. Laloue.*)

T. Bokorny, *Influence de solutions concentrées de sucre sur l'invertine de la levure.* L'invertase n'agit plus en présence de 48 % de sucre, il en faut 58,8 pour arrêter l'activité de la zymase. Dans ces conditions, cette dernière finit par être complètement détruite, tandis que l'invertase retirée de

la solution conc. et plongée dans une solution à 10-20 % continue à vivre. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1106-7 ; 11/11. (*Willenz.*)

A.-J.-J. Vandevelde, *L'énergie fermentative dans les cas de hautes concentrations salines.* La force et l'énergie fermentatives ne sont pas en rapport avec les concentrations pondérale, moléculaire et osmotique des solutions étudiées (KCl, NaCl, AzH^4Cl, $CaCl^2$, $SrCl^2$, $BaCl^2$, $MgCl^2$, $KAzO^3$, $NaAzO^3$, AzH^4AzO^3, $Ca(AzO^3)^2$, $Sr(AzO^3)^2$, $Mg(AzO^3)^2(AzH^4)^2SO^4$, $MgSO^4$, $ZnSO^4$, K^2HPO^4 $(AH^4)^2HPO^4$). Elles ne semblent pas dépendre de la vie des cellules de levure, car la concentration et la pression doivent nécessairement exercer sur les manifestations vitales une influence considérable. Dans leur ensemble, les phénomènes étudiés sont plutôt de nature enzymatique, ce qui constitue une confirmation nouvelle de la théorie de BUCHNER. — *Bl. Assoc. belge Chim.*, 1903, 17, 398-411 ; Novembre-Décembre. (*Willenz.*)

Ed. Meyer, *Emission de rayons N par les végétaux.* L'auteur a constaté l'existence de rayons N dans les végétaux. L'action du phénomène (luminosité d'un écran faiblement fluorescent) est plus accentuée avec les parties vertes, les tiges, et surtout les feuilles; elle parait être en rapport avec l'activité du protoplasma végétal. On observe, en effet, une luminosité plus grande en plaçant l'écran au-dessus d'une éprouvette dans laquelle on fait germer des graines; la luminosité disparaît si on arrête la germination en chargeant l'air de chloroforme. — *C. r. Soc. Biolog.*, 1904, 72-73 ; [22/1]. (*H. Leroux.*)

A. Chassevant et **M. Garnier**, *Toxicité de quelques dérivés hydroxylés du benzène.* Le phénol possède une toxicité supérieure à celle du benzène; les diphénols, pyrocatéchine, résorcine, hydroquinone, ont une toxicité moléculaire plus grande que le phénol. Quant aux triphénols, ils sont trois fois moins toxiques; la toxicité moléculaire restant légèrement supérieure à celle du benzène. Pour les isomères, les dérivés ortho sont les plus toxiques, les méta sont les moins toxiques. Dans les trisubstitués, le pyrogallol, qui a ses substitutions deux à deux en ortho, est plus toxique que la phloroglucine qui a toutes ses substitutions en méta.

Avec les hydrocarbures, le phénomène est inverse, les dérivés ortho étant les moins toxiques. — *C. r. Soc. Biolog.*, 1903, 1584-86 ; [18/12]. (*H. Leroux.*)

H. Vincent, *Le diagnostic médico-légal du sang humain; application de la méthode biologique.* La méthode de BORDET permettant de caractériser nettement le sang humain, par suite d'agglutination des globules rouges et formation de ppté en additionnant le sang à examiner avec le sérum d'animal (lapin) injecté de sang humain défibriné, a été appliquée par l'aut. Il a en outre recherché si, soumis à diverses influences physiques et chimiques, le sang humain perdait la propriété d'être ppté par le sérum antihumain. — La dilution, la dessiccation, l'influence prolongée de l'air, de la lumière solaire, la congélation ne modifient pas la pptation. Le contact du sang avec des métaux, cuivre, fer, or, argent, la dessiccation sur ces derniers n'empêchent pas la réaction spécifique. L'ac. phénique est également inoffensif. Au contraire, les ac. lactique, acétique, oxalique, tartrique, citrique, en sol. à 5 ou 10 %, mélangés au sang, lui enlèvent la propriété d'être agglutiné par l'antisérum. La potasse, la soude, à 10 %, les sol. ammoniacales produisent le même effet. Cependant, le sang ainsi modifié, neutralisé rigoureusement à l'aide d'une base ou d'un aide faible, acquiert de nouveau la propriété d'être agglutiné par le sérum spécifique. Au contraire, l'addition de permanganate, de bisulfite de sodium ne permet plus la pptation. Le sublimé, le chlorure de chaux, le sulfate de zinc, de cuivre, empêchent définitivement la réaction. — *A. d'Hygiène et de médec. légale.*, 1904, 44-52 ; [1/1]. (*H. Leroux.*)

H. Thoms, *Essais pour rendre non toxique la fumée de tabac.* Les prod. qui se retrouvent dans la fumée de tabac sont essentiellement : nicotine et ses prod. de dédoublement (bases pyridiques), ammoniaque, méthylamines, pyrrhols, hydrogène sulfuré, ac. cyanhydrique, ac. butyrique, ac. carbonique, oxyde de carbone, vapeur d'eau, huile essentielle empyreumatique, prod. résineux et goudronneux, parmi lesquels de petites quantités de phénols. De ces prod., on doit considérer comme réellement toxiques, les corps basiques (nicotine, bases pyridiques, méthylamines), de même que les corps ac. (HCAz et H^2S) et, en outre, CO, si introduit dans l'organisme en grande quantité. La nicotine se trouve toute formée dans le tabac, tous les autres prod. prennent naissance pendant la combustion du tabac, soit par dist. sèche. Pour rendre inoffensive la fumée du tabac, on a essayé, sans obtenir toutefois des résultats satisfaisants, de débarrasser, par extraction, le tabac de la nicotine. D'autres proc. consistent à combiner chimiquement la nicotine ou bien à la transformer en comb. ne donnant pas de prod. de combustion toxiques. Enfin, on a essayé encore de filtrer la fumée de tabac en lui faisant traverser une couche d'ouate, d'amiante, de charbon de bois, etc., imprégnés d'ac. sulfurique, phosphorique, citrique, tartrique, salicylique, réact. pptant des alcaloïdes. Tous ces proc. ne conduisent que fort imparfaitement au but poursuivi. L'aut. a également fait des essais en vue de rendre inoffensive la fumée de tabac, et, selon lui, on obtient des résultats très satisfaisants en faisant passer la fumée à travers du coton imbibé d'une sol. de chlorure ferrique. Dans ces conditions, l'huile essentielle empyreumatique et l'H^2S sont entièrement combinés, l'ac. cyanhydrique, la nicotine et ses prod. de dédoublement, de même que l'ammoniaque, le sont pour la plus grande p. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 1-3 ; 2/1. Berlin, Pharm. Institut der Universitæt. (*Willenz.*)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

A. Hesse, *Nouveaux appareils de laboratoire.* L'aut. décrit des récipients (gobelets et matras) à fond blanc émaillé, destinés aux opérations titrimétriques, et des tubes extracteurs moins fragiles que les SOXHLET. Ces app. sont construits par la firme MAX KAEHLER et MARTINI, Berlin. — *Ch. Ztg.*, **1904, 28,** 18; 6/1. (*Willenz.*)

J.-S.-S. Brame et **W.-A. Cowan,** *Comparaison entre les différents types de calorimètres.* Ont été essayés par les aut. le calorimètre de LEWIS THOMPSON, le calorimètre de WILLIAM THOMSON, le calorimètre de F. FISCHER et la bombe calorimétrique de MAHLER. C'est ce dernier instrument qui donne les meilleurs résultats. — *J. Soc. Ch. Ind.*, **1903, 22,** 1230-33; 30/11 [2/11*], Londres. (*Willenz.*)

H.-J. Taverne, *La production du vide dans les laboratoires. — Chemisch Weekblad,* **1904, 1,** 217-221; 23/1. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Thoms, *Sur un nouveau four à agitation.* Le four reçoit son mouvement d'un petit moteur à air chaud ou électrique au moyen de poulies et d'une courroie. App. très simple et d'un prix relativement modique. — *B.*, **1903, 36,** nº 16, 3957-58; 12/12, [26/10]. Berlin, Pharm. Inst. der Univ. (*L.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

A. Michael, *L'hypothèse des valences et le cours des processus chimiques.* Mém. d'ordre théorique, difficile à résumer. — *J. pr.*, **1903,** [2], **68,** nºˢ 11-12, 487-520; 21/12. Tufts College, Chem. Lab. (*L.*)

J.-F. Bottomley, *Détermination à l'aide des surfaces d'énergie moléculaire des formules moléculaires de quelques sels fondus.* L'aut. a déduit des variations de l'ascension capillaire avec la t., en opérant sur l'azotate de potassium et sur celui de sodium, que 9 ou 10 mol. du sel simple AzO^3Na ou AzO^3K sont associées pour former un complexe. — *Proc.*, **1903, 19,** 272; 11/12. (*Ed. Salles.*)

G.-T. Beilby, *Structure granulaire et spéculaire des solides.* On a montré précédemment que la surface des métaux vus sous la lumière obliquement réfléchie donne une structure uniformément granulaire ou spéculaire, différente de la structure cristalline donnée par les méthodes d'attaque de la métallographie. La structure granulaire ou spéculaire semble être étroitement reliée au dépôt des solides d'une sol. On l'a montré dans les couches minces de métaux déposés soit chimiquement, soit électrolytiquement. Dans la pptation des sol. très dil., il y a 3 états dans la formation du solide : 1º spécules ou membranes spéculaires d'une extrême minceur; 2º granules; 3º cristaux. La surface granulaire semble être universelle et, dans tous les solides expérimentés, l'aut. l'a constatée; il paraît probable que la structure granulaire est surtout le résultat d'une tension de surface. — *Ch. N.*, **1903, 88,** 167-168; 2/10. (*Laurent.*)

W.-A. Bone et **C.-H.-G. Sprankling,** *Constantes de dissociation des acides triméthylènecarboxyliques. — Proc.*, **1903, 19,** 247; 28/11. (*Ed. Salles.*)

B.-D. Steele et **F.-M.-G. Johnson,** *Courbes de solubilité des hydrates de sulfate de nickel.* Les solubilités ont été étudiées entre — 5º et 99º et des courbes d'équilibre construites pour les hydrates $NiSO^4$, 7 H^2O; $NiSO^4$, 6 $H^2O\alpha$ et $NiSO^4$, 6 $H^2O\beta$. — *Proc.*, **1903, 19,** 275; 11/12. (*Ed. Salles.*)

H.-O. Jones, *Etude de l'isomérie et de l'activité optique des composés à azote pentavalent.* Tentative pour produire des composés du type $AzR'R'R^{2''}X$. Aucun des sept corps obtenus n'a présenté d'isomérie. On pouvait espérer une activité optique avec les composés de l'α et du β-pyridinium et avec certains dérivés du tétrahydroquinolinium, mais aucune résolution n'a pu être effectuée. — *Proc.*, **1903, 19,** 14/11. (*Ed. Salles.*)



R. Magini, *Spectres ultraviolets d'absorption des isomères ortho-, méta- et para* (I et II). L'aut. a étudié les phénols bivalents, les ac. oxybenzoïques, aminobenzoïques et phtaliques. Il parvient à la conclusion que dans tous les cas l'isomère *méta-* donne la moindre absorption ; celle de l'isomère *ortho-* est un peu plus grande, et celle de l'isomère *para-* est beaucoup plus grande que celle des deux premiers. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 87-95 et 260-267 ; 19/7 et 4/10. Pise, Inst. physique de l'Univ. (*Rossi*.)

R. Magini, *Les rayons ultraviolets et l'isomérie stéréochimique*. L'aut. a étudié les spectres ultraviolets d'absorption des asparagines, des ac. tartriques, des ac. maléique et fumarique. Il a trouvé que les isomères optiques donnent la même absorption, tandis que les isomères géométriques (*cis* et *trans*) donnent une absorption différente, quoique du même ordre. Il conclut que l'absorption n'est pas une propriété additive. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 297-304 ; 18/10. Pise, Inst. physique de l'Univ. (*Rossi*.)

R. Magini, *Relation entre les doubles liaisons et l'absorption dans le spectre ultraviolet*. Les doubles liaisons dans les molécules des substances organiques donnent lieu à une absorption considérable, tandis que la nature des groupes a peu d'influence sur l'absorption. Cela nous explique la forte absorption des composés aromatiques, de la pyridine, du thiophène, des ac. maléique et fumarique, de l'alcool allylique et de l'acétate d'allyle (au contraire de l'alcool propylique et de l'acétate de propyle). — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 356-362 ; 8/11. Pise, Inst. physique de l'Univ. (*Rossi*.)

P. Lemoult, *Sur une nouvelle méthode pour le calcul des chaleurs de combustion et sur quelques-unes de ses conséquences*. L'aut. a donné une série d'expressions permettant le calcul des chaleurs de combustion des carbures et de leurs dérivés. Le mém. actuel est consacré à une transformation des formules primitives sous une forme plus générale. — *C. r.*, 1903, 137, 989-982 ; [7/12*]. (*A. Granger*.)

O. Boudouard, *Nouvelle méthode de détermination des points critiques*. L'aut. décrit un dispositif expérimental qui est une simplification de celui employé par M. Saladin, permettant de n'employer qu'un couple thermo-électrique au lieu de deux. — *C. r.*, 1903, 137, 1054-1056 ; [14/12*]. Paris, Collège de France. (*A. Granger*.)

H. Crompton, *Note sur les chaleurs latentes atomiques de fusion des métaux, considérées au point de vue cinétique*. Dans le passage d'un liquide à l'état solide, il n'est pas du tout invraisemblable qu'il y ait une perte d'énergie cinétique moléculaire considérable ; c'est sur ce point que l'aut. a dirigé ses recherches. Si un liquide est chauffé du o absolu à la temp. T, la chaleur utilisée dans l'accroissement de l'énergie cinétique des mol. du liquide serait 2,96 T cal. par mol. gr. En d'autres termes, si A est le poids mol., *r* la chaleur latente de solidification en unités usuelles, on a : $Ar = 2,96\,T$ ou $\frac{Ar}{T} = 2,96$ environ. L'aut. donne une série d'expériences faites avec 16 métaux ; les valeurs de $\frac{Ar}{T}$ varient de 1,84 pour K à 3,05 pour Sn ; en moyenne 2,4, chiffre voisin de 2,96. Bi et Ga donnent des valeurs bcp plus élevées et font exception à la règle générale. Ceci est sans doute dû à ce que ces métaux ne possèdent pas une structure monoatomique ou à une cause inconnue. — *Ch. N.*, 1903, 88, 237 ; 13/11. (*R. Laurent*.)

B. Palmer Caldwell, *Note sur l'effet de* Budde *à l'égard du brome*. L'app. employé est formé de ballons de verre portant des robinets et communiquant avec un manomètre ; ces ballons sont emplis de Cl et Br dans une chambre sombre, puis on fait exploser une cartouche photographique à 30cm. ; on constate pour le Cl une expansion de 3 divisions et pour le Br de 54. Le volume primitif n'est repris qu'après quelques secondes. — *Am.*, 1904, 31, nº 1, 61-63 ; Janvier. (*E. Theulier*.)

L. Bruner, *Le nitrométhane comme dissolvant*. D'après les déterminations de J. Kozak et S. Mariasz, le pouvoir conducteur spéc. du nitrométhane $k_{18} = 6,4 \times 10^{-7}$ en ohms réciproq. L'aut. donne le résultat de nombreuses mesures de conductibilité moléc. à 18° de certains composés dissous dans ce corps. Ces résultats, consignés sous forme de tableaux, sont faciles à consulter sur l'original. — *B.*, 1903, 36, 3297-3298, [1/10]. II. Chem. Univ. Lab. Krakau. (*G. Laloue*.)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

H. Moissan et **A. Rigaut**, *Nouvelle préparation de l'argon*. On commence d'abord par préparer de l'Az en faisant passer de l'air sur Cu au rouge. Ce gaz repasse ensuite sur Cu au rouge, KOH fondue, pour le débarrasser de traces de O et d'humidité, puis sur un mél. chauffé de 5 p. CaO et 3 p. Mg en poudre, placé dans deux tubes de fer de 40cm. de long. On chauffe d'abord au rouge le tube à Cu, puis les tubes à Mg et CaO ; il se dégage au début un peu de H qu'on laisse perdre. On fait ensuite passer Az ; en deux heures 100l. d'Az sont réduits à 10l. que l'on recueille dans un sac de caoutchouc. Ce gaz repasse sur un mél. de CaO et Mg, chauffé au rouge, puis sur CuO chauffé ; on emploie pour l'aspirer une trompe à Hg en intercalant des appareils sécheurs à KOH et H^2SO^4. Le gaz recueilli sur Hg retient encore un peu d'Az ; on le fait repasser sur le mél. CaO et Mg, puis sur

Ca, qui absorbe les traces de Az et H restant dans le gaz. — *C. r.*, 1903, 137, 773-777; [19/11*]. Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

E.-G. Clayton, *Expériences avec le sesquisulfure de phosphore.* Il résulte de ces expériences que le bon sesquisulfure commercial ne se transforme pas s'il est conservé dans une atmosphère modérément sèche, mais qu'à l'humidité l'oxydation est appréciable. Des exp. comparatives ont été faites avec le phosphore jaune; dans ce cas, on aperçoit une vapeur lumineuse dès que la distill. commence; avec le sesquisulfure, la phosphorescence n'apparaît que lorsque la pression a été diminuée par l'enlèvement de la flamme et qu'une quantité considérable de liquide a distillé. — *Proc.*, 1903, 19, 231-234; 14/11. (*Ed. Salles.*)

W.-T. Cooke, *Action de l'eau et de la soude caustique diluée sur l'arsenic cristallisé et amorphe.* L'aut. trouve que l'eau, soit seule, soit en présence de NaOH, n'a pas d'action sur l'arsenic; mais il y a oxydation en présence de l'air. — *Proc.*, 1903, 19, 243-245; 28/11. (*Ed. Salles.*)

J. Bougault, *Sur le kermès.* Il semble que le kermès ne renferme pas de Sb^2O^3, mais que le pyroantimoniate de Na en forme une partie importante. Les propriétés thérapeutiques doivent être dues à Sb^2O^3 formé au contact de l'acidité stomacale agissant sur un mél. de Sb^2S^3 et pyroantimoniate. — *C. r.*, 1903, 137, 794; [16/11*]. (*A. Granger.*)

Constant et **Henri Pélabon**, *Sur une variété de carbone filamenteux.* Dans les fours ouverts pour la fabrication du coke, il se forme du carbone filiforme qui se dépose dans la zône la plus chaude, à la partie supérieure du gâteau de coke. Cette laine de carbone, lavée avec bzn., l'alcool, l'éther, a été oxydée par $HAzO^3$ et $KClO^3$ et s'est transformée en une substance de teinte jaunâtre qui déflagrait quand on la chauffait à 300°. Il y aurait donc production d'ac. graphitique. — *C. r.*, 1903, 137, 706-708; [2/11*]. (*A. Granger.*)

A.-F. Girvan, *Combinaison de l'oxyde de carbone et de l'oxygène et dessiccation des gaz par refroidissement.* Le mélange gazeux ne fait pas explosion lorsqu'on fait éclater des étincelles à la t. ordinaire s'il contient moins d'une mol. de vapeur d'eau pour vingt-quatre mille mol. de gaz. Ce fait a lieu lorsque la t. de refroidissement a atteint — 50°. — *Proc.*, 1903, 19, 237-238; 28/11. (*Ed. Salles.*)

C.-H. Burgess et **A. Holt jun.**, *Action de l'anhydride borique fondu sur les oxydes métalliques.* Etude de la solubilité des divers oxydes métalliques dans l'anhydride borique fondu. — *Proc.*, 1903, 19, 221-222; 14/11. (*Ed. Salles.*)

C. Simmonds, *Constitution de certains silicates.* L'aut. a étudié les silicates de plomb, cuivre, nickel, fer et cobalt; dans ces silicates, les atomes de silicium sont reliés l'un à l'autre directement; à la chaîne des atomes de silicium ainsi formée se rattache l'oxygène correspondant à la formule $(SiO^2)n$; les valences libres sont celles par lesquelles les oxydes basiques demeurent attachés aux complexes de la silice; ces conclusions amènent à considérer la structure d'un silicate comme étant du type:

```
        O — R''
— Si<       |
  |     O — O
  |     O
— Si<   |
  |     O
  |     O — O
— Si<   |   |
        O — R''
```

On ne peut affirmer si ce type de structure est une règle ou une exception. — *Proc.*, 1903, 19, 218-219; 14/11. (*Ed. Salles.*)

G. Bodlaender, *Sur quelques combinaisons métalliques complexes.* L'aut. résume les résultats de deux longues séries de recherches, entreprises par deux de ses élèves, Eberlein et Kunschert. Quelques métaux ne donnent de comb. complexes que d'un seul type. Ainsi les sol. de cyanures d'or et de K, même en présence d'un grand excès de KCAz, déposent touj. des mol. de $KAu(CAz)^2$. Par contre, d'autres métaux donnent des comb. de plus. types. Ainsi, les sol. d'iodure d'Ag dans KI renf. les comp. $K^2Ag^2I^4$, K^2AgI^3, K^3AgI^4 et peut-être d'autres.

La stabilité des ions complexes a une grande importance; elle est d'autant plus grande qu'ils se décomposent moins en ions simples. Elle s'exprimera donc par le quotient de la conc. des ions complexes par le prod. des conc. des ions simples, élevé à la puissance qui résulte, d'après la loi de l'action des masses, du nombre des ions simples formant le complexe. Voici les constantes de stabilité, calculées d'après les mesures de f. é. m. et de solubilité pour divers ions complexes : $Ag(S^2O^3)^{2'''}$ $0{,}98 \times 10^{13}$; $Ag(S^2O^3)^{2'''}$ $3{,}45 \times 10^{13}$; $Ag(CAz)^{2'}$ $0{,}11 \times 10^{22}$; $Ag(CAz)^{3''}$ $0{,}96 \times 10^{22}$; $Hg(CAz)^{4''}$ $5{,}05 \times 10^{20}$; $Au(CAz)^{2'}$ $> 2{,}5 \times 10^{29}$; $Cu(CAz)^{3''}$ $5{,}6 \times 10^{26}$; $Zn(CAz)^{3'}$ $5{,}7 \times 10^{8}$; $Zn(C^2O^4)^{2'}$ $1{,}9 \times 10^{3}$. Ces mesures montrent que la stabilité ne varie pas tout à fait en raison de l'électro-affinité, comme le croyait l'aut., mais qu'elle est aussi influencée par l'affinité des atomes les uns pour les autres, qui est très irrégulière et encore impossible à déterminer.

De la connaissance des stabilités des ions complexes, on peut tirer des indications sur leur décomposition, la pptation des ions simples qui les composent, leur dépôt électrolytique, etc., toutes très importantes au point de vue des processus techniques et analytiques. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 3933-45; 12/12, [3/11]. Braunschweig, Elektrochem. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

Ch. Baskerville, *Action de la lumière ultra-violette sur les oxydes des terres rares.* L'aut. a soumis à la lumière ultra-violette produite par une lampe Piffard toute une série d'oxydes des terres rares. Deux seulement, les dioxydes de Zr et Th, répondent à l'action des rayons ultra-violets et deviennent fortement phosphorescents. L'oxyde de Th reste lumineux le plus longtemps dans l'obscurité. L'oxyde de Zr n'avait donné aucune radio-activité par les méthodes électriques et photographiques. L'aut. étudia ensuite l'action de la lumière ultra-violette sur les minéraux qui renferment ces deux corps en plus ou moins grande qtté, mais aucune phosphorescence ni fluorescence ne fut observée. — *Ch. N.*, 1903, 88, 263-264; 27/11. (*Laurent.*)

G.-T. Moody, *Formation de la rouille (II)*. La formation de la rouille dans l'air ne peut être attribuée au peroxyde d'hydrogène, mais doit être regardée comme due à l'action du fer et d'un acide avec formation ensuite de rouille par suite de l'oxydation du sel ferreux. — *Proc.*, **1903**, **19**; 28/11. (*Ed. Salles.*)

H. Euler, *Sur des ions complexes du zinc et du cadmium*. Les résultats de la présente étude doivent être rapprochés de ceux déjà publiés sur des bases d'Ag complexes (*B.*, 36, 2878). Les courbes de concentration, dans les deux mémoires, présentent une grande analogie. L'aut. termine son mémoire en critiquant la théorie de la valence émise par ABEGG (de Christiania). — *B.*, **1903**, **36**, 3400-3406; [15/8]. Högskola, Stockholm. (*G. Laloue.*)

G.-T. Moody, *Corrosion atmosphérique du zinc*. L'aut. est d'avis que, comme pour le fer, la corrosion atmosphérique du zinc est due à une action du métal et d'un acide; l'action est moins forte qu'avec le fer, car la plus grande partie de l'acide est retenu combiné à l'état de carbonate basique. — *Proc.*, **1903**, **19**, 273; 11/12. (*Ed. Salles.*)

A. Trillat, *Influences activantes ou paralysantes agissant sur le manganèse envisagé comme ferment métallique*. Pour que le Mn devienne actif, il faut au sel une addition d'un alcali ou d'un sel alcalino-terreux. Si l'on fait croître les doses de Mn, on arrive à paralyser l'action. — *C. r.*, **1903**, **137**, 922-924; [30/11*]. (*A. Granger.*)

G. Bodlaender et **W. Eberlein**, *Sur la composition des combinaisons de l'argent existant en solutions de méthyl- et d'éthylamine*. Les aut. ont mesuré la solubil. des chlorure et bromure d'Ag dans des sol. aq. de méthyl- et d'éthylamine à 25° et trouvé des valeurs considérabl. plus élevées (jusqu'à 17 fois) que celles de WUTH (*B.*, **1902**, **35**, 2415). La quant. de sel dissous (étant considérée sa dissoc. électroly.) est proportionnelle à la conc. de la base libre. La mesure des piles de concentration montre que la mol. complexe contient un at. d'Ag et 3 mol. de base. Les formules des comb. complexes d'Ag existant en sol. sont donc. $Ag(CH^3.AzH^2)^2X$ et $Ag(C^2H^5.AzH^2)^2X$, X représentant Cl ou Br. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 3945-51; 12/12, [3/11]. Braunschweig, Elektrochem. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

Maurice François, *Iodures de mercurammonium des amines primaires et des amines tertiaires*. Les iodures de mercurammonium dérivés des amines primaires forment une série parallèle à celle des dérivés de AzH^3, dans laquelle l'H de AzH^4 est remplacé tant par des radicaux organiques que par du Hg. La réact. de HgI^2 sur les amines primaires ou leurs sels peut donner des iodomercurates du type $(RAzH^2.HI)^n(HgI^2)^n$; des chloro-iodomercurates $(RAzH^2.HI)^n(RAzH^2.HCl)^n(HgI^2)^n$; des composés $(RAzH^2)^n(HgI^2)^n$ transformables par NaOH en composés où Hg se substitue à H dans AzH^2. Les bases tertiaires donnent des corps $(R^3Az)^n(HgI^2)^n$, dont NaOH amène la transformation en substance brune amorphe dépourvue d'Az. — *C. r.*, **1903**, **137**, 1069-1070; [14/12*]. (*A. Granger.*)

A.-E. Arbousof, *Sur les combinaisons formées par les composés halogénés du cuivre avec les éthers de l'acide phosphoreux*. Chauffant CuCl, CuBr ou CuI avec l'éther $P(OC^6H^5)^3$, en propor. convenable, l'auteur a préparé les comp. suivants, qu'il a isolés à l'état pur : $CuCl.P(OC^6H^5)^3$, — $CuCl.2P(OC^6H^5)^3$, — $CuBr.P(OC^6H^5)^3$, — $CuBr.2P(OC^6H^5)^3$, — $CuI.2P(OC^6H^5)^3$. Il n'a pas réussi à obtenir $CuI.P(OC^6H^5)^3$. — Ces comp. sont sol. dans le chloroforme, le bromure d'éthyle; ils crist. dans l'éther anhydre en belles tables rhombiques incolores. — CuF et CuAz forment aussi des comp. avec $P(OC^6H^5)^3$, mais ils n'ont pas encore été isolés à l'état pur. — Les éthers de PO^3H^3 contenant des radicaux gras n'ont pas donné de combinaisons analogues. — CuCl se dissout avec dég. de chaleur dans $P(OC^6H^5)Cl^2$ et forme le comp. $CuCl.3P(OC^6H^5)Cl^2$. — Le mélange en quant. équimoléc. de CuCl avec PCl^3 et de CuBr avec PBr^3 dégage de la chaleur et donne des poudres insol. dans tous les liquides. — L'action du phénol sur $CuCl.PCl^3$ et sur $CuBr.PBr^3$ fournit $CuCl.P(OC^6H^5)^3$ et $CuBr.P(OC^6H^5)^3$. — Ces recherches sont continuées. — Ж., **1903**, **35**, 437. Novaïa Alexandria, Institut agronomique et forestier. (*Corvisy.*)

H. Pélabon, *Sur la fusibilité des mélanges de protosulfure de bismuth et de sulfure d'argent, de protosulfure de bismuth et de sulfure d'antimoine*. La courbe de fusibilité des premiers mélanges est une ligne polygonale présentant deux ordonnées minima, répondant à la solidification de deux mél. eutectiques définis par R 6, 5 et 72, et une ordonnée maxima pour $Ag^2S.4BiS$ (R représente le rapport en centièmes de la masse de AgS à la masse totale). Les seconds mélanges ont une courbe plus simple formée de trois portions de droite dont les points de jonction intermédiaires correspondent à $3BiS.Sb^2S^3$ et $BiS.4Sb^2S^3$. — *C. r.*, **1903**, **137**, 919-921; [30/11*]. (*A. Granger.*)

G.-G. Henderson, *Note sur un chlorure double de molybdène et de potassium*. On ajoute de l'amalgame de potassium à une sol. d'ac. molybdique dans un excès d'HCl jusqu'à ce que le liquide devienne noir pourpre; la sol. est concentrée et saturée d'HCl gazeux; il se dépose successivement des crist. de NaCl, puis un mélange de ce chlorure avec des cristaux rouges de chlorure double, enfin des cristaux du sel double seuls. La formule de ce corps est $3KCl.MoCl^3.2H^2O$. On obtient le corps déjà préparé par NORDENSKJOLD en ajoutant du chlorure de potassium à une sol. d'hydrate molybdique en sol. chlorhydrique. — *Proc.*, **1903**, **19**, 245-246; 10/11. (*Ed. Salles.*)

Alex. Just, *Sur un sel double complexe de l'acide manganique et de l'acide tungstique*. 100gr. de tungstate de soude sont dissous dans 100cc. d'eau chaude; on porte à l'ébull. et on verse une sol. de 5gr. de sulfate de manganèse dans 10cc. d'eau. Il se ppte du tungstate manganeux; tout en agitant, on ajoute alors 14gr. de persulfate de Na. Le liquide devient rouge intense; on continue à chauffer

pend. 1/4 d'heure en remplaçant l'eau évap., puis on dilue d'un égal vol. d'eau, on filtre et on abandonne au repos. Il se dépose des crist. rouges d'un sel répondant à la form. $3Na^2O,5TuO^3.MnO^2$, $18H^2O$, que l'aut. développe ainsi. $(NaO^4Tu)^2Mn^{(IV)}(TuO^4Na)^2$, Na^2TuO^4. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3619-22; 7/11, [28/10]. (*L.*)

B.-D. Steele, *Note sur quelques réactions du tétrachlorure de vanadium.* Le tétrachlorure de vanadium réagissant sur le benzène est réduit à l'état de trichlorure, il se forme un composé mauve de formule $VCl^3(C^6H^6)^2$; le chlore libre attaque la molécule benzénique et forme HCl et chlorobenzène. Si dans la sol. comprenant 4,5gr. de chlorure et 100gr. de benzène, on fait passer un courant de chlore, il se forme du chlorobenzène et de l'hexachlorobenzène. Aucune chloruration ne se produit en présence du nitrobenzène. Le tétrachlorure de vanadium n'a pas de valeur comme agent de condensation; en faisant réagir en sa présence le chlorure d'acétyle sur le benzène, il n'y a que peu d'acétophénone formée. — *Proc.*, **1903**, **19**, 222-223; 14/11. (*Ed. Salles.*)

Cam. Matignon, *Action du mélange oxygène et acide chlorhydrique sur quelques métaux.* Pd, Ru, abandonnés à froid dans une solut. d'HCl au contact de O sont attaqués. Ir n'est attaqué qu'en tube scellé à 150°. Rh se dissout dès 150°, Os passe également en solut. à la même t. — *C. r.*, **1903**, **137**, 1051-1052; [14/12*]. (*A. Granger.*)

Lothar Woehler, *Sur l'oxydabilité du platine.* Dans ce long mémoire. l'aut. montre l'oxydabilité du Pt dans l'air, contrairement à cette idée, admise jusqu'ici, que le Pt était inaltérable. L'aut. conclut à la format., lente il est vrai, même à des temp. élevées, de deux oxydes : *l'oxydule* et *l'oxdulhydrate.* Nous ne pouvons résumer ici les longues considérations théoriques indiquées sur l'original. — *B.*, **1903**, **36**, 3475-3502; [1/10]. Chem. Lab. Techn. Hochsch. Karlsruhe. (*G. Laloue.*)

N. Tarugi, *Manière de se comporter de quelques amalgames de platine avec l'acide nitrique.* Si l'on réduit par l'hydrazine un mélange de chlorures mercurique et platinique, on obtient des amalgames de platine, sur lesquels l'ac. nitrique réagit d'une manière différente suivant la proportion des deux métaux. Dans tous les cas, une partie du platine se dissout dans l'acide tandis qu'une partie du mercure y reste insoluble. Lorsque il y a un grand excès de mercure, les deux métaux se dissolvent presque complètement; lorsqu'il y a un excès considérable de platine, au contraire ils restent tous deux presque insolubles.

Cela rend inapplicable la méthode analytique de Knoevenagel et Ebber pour la séparation qualitative des métaux pptés par l'hydrogène sulfuré. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 171-186; 7/10. Pise, Lab. de chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

C. Chabrié et **A. Bouchonnet**, *Sur la préparation du sesquiséléniure d'iridium.* Ce corps s'obtient amorphe en pptant une solut. de sesquichlorure d'Ir par H^2Se. C'est une poudre noire brillante, résistant à la plupart des réactifs; elle n'est attaquée que lentement par l'eau régale. — *C. r.*, **1903**, **137**, 1059-1061; [14/12*]. Paris, Inst. chim. appliquée. (*A. Granger.*)

Produits minéraux industriels, Grande industrie chimique.

O. Guttmann, *Progrès réalisés dans le domaine de la fabrication de l'acide sulfurique et ses effets.* — *Journ. Soc. Ch. Ind.*, **1903**, **22**, 1331-37; 31/12, [4/12]. Manchester.

H. Veley et **J.-J. Manley**, *Densité de l'ac. nitrique concentré à différentes températures.* Résultats réunis en un tableau. — *Journ. Soc. Ch. Ind.*, **1903**, **22**, 1227-30; 30/11, [2/11*]. Londres. (*Willenz.*)

W. Muir, R. Schenck et **P. Marquart**, *Phosphore écarlate, une nouvelle modification du phosphore rouge et son emploi dans la fabrication des allumettes.* On obtient du phosphore écarlate en portant à l'ébull. une dissol. à 10 % de phosphore blanc dans le tribromure de phosphore. Le prod. obtenu constitue une fine poudre d'un rouge écarlate clair; ce prod. renferme cependant encore beaucoup d'impuretés, comme le prouve son poids supérieur à celui du phosphore blanc mis en œuvre. Chauffé à haute t., dans un courant de gaz inerte, le phosphore écarlate devient de plus en plus foncé et finalement noir, mais reprend peu à peu sa teinte primitive par le refroidissement. C'est un phénomène purement physique. Il s'oxyde avec violence par l'ac. nitrique dil. et, traité par NaOH ch., il se dissout, avec formation d'ac. hypophosphoreux et mise en liberté d'hydrogène phosphoré. Une solution faible d'indigo dans l'ac. sulfurique est décolorée, à l'ébullition, par le phosphore écarlate. Ce qui caractérise surtout la nouvelle modification, c'est sa manière de se comporter vis-à-vis l'ammoniaque et les bases de force moyenne, comme la pipéridine et la diéthylamine. Elle devient noire, et ce phénomène est accompagné d'un faible dégagement d'hydrogène phosphoré. Les ac. régénèrent la teinte écarlate. Les prod. noirs sont des sels d'un hydrogène polyphosphoré solide. Le phosphore écarlate n'étant pas vénéneux se prête très avantageusement à la fabrication d'allumettes, d'autant plus que sa prép. est exempte de tout danger. Les allumettes prép. à base de phosphore écarlate satisfont à toutes les conditions. — *Journ. Soc. Ch. Ind.*, **1903**, **22**, 1225-27; 30/11, [2/11*]. Londres. (*Willenz.*)

F. Bale, *Nouvelles combinaisons de phosphore pour la préparation d'allumettes.* En chauffant des hydrocarbures, notamment le naphtalène, avec du phosphore blanc, en présence d'eau, on obtient des prod. qui se prêtent à la prép. d'allumettes. L'hydrocarbure réduit en vapeur neutralise l'action nuisible du phosphore et de ses prod. d'oxydation. — *Journ. Soc. Ch. Ind.*, **1903**, **22**, 1276; 15/12. [2/11*]. Londres. (*Willenz.*)

J. Grossmann, *La fabrication des cyanures*. L'aut. décrit la méthode qu'il a imaginée pour transformer le ferrocyanure de potassium en cyanure pur. Cette méthode est basée sur la réact. suivante, déjà observée en 1782 par SCHEELE, soit la formation d'ac. cyanhydrique par dist., en présence d'H^2SO^4, de ferrocyanure de K. On n'a jamais essayé de baser sur cette réact. une méthode industrielle, parce qu'en premier lieu on considérait cette réact. comme trop dangereuse, et parce qu'en second lieu tout le cyanogène contenu dans la matière première n'est pas intégralement transformé en ac. cyanhydrique. Il fallait donc rendre le proc. absolument quantitatif. ERLENMEYER avait constaté qu'on peut intégralement transformer en ferrocyanure le résidu de la dist. du ferrocyanure de K avec les ac., c.-à-d. le ferrocyanure de Fe et de K, en le chauffant avec KOH, soit : $K^2Fe^2(CAz)^6 + 2KOH = K^4Fe(CAz)^6 + 2FeOH$. Mais l'aut. a trouvé que le rendement ainsi obtenu est loin d'être théorique. On obtient, au contraire, des résultats théoriques, en faisant passer à travers la masse un courant d'air, de manière à oxyder l'hydrate ferreux.

1) $2Na^4Fe(CAz)^6 + (3 + x)H^2SO^4 = 6HCAz + Na^2Fe^2(CAz)^6 + 3Na^2SO^4 + xH^2SO^4$;
2) $3Na^2Fe^2(CAz)^6 + 6NaOH + yO = 3Na^4Fe(CAz)^6 + Fe^3O(3 + y) + 3H^2O$;
3) $NaOH + HCAz = NaCAz + H^2O$;

De plus, l'aut. utilise le Na^2SO^4 formé, comme arrière prod., dans la première réact., à la formation de cyanure de sodium, en dirigeant l'ac. cyanhydrique dans un mélange de Na^2SO^4 et CaO, soit : $2HCAz + Ca(OH)^2 + Na^2SO^4 = 2NaCAz + CaSO^4 + 2H^2O$. — *Journ. Soc. Ch. Ind.*, **1903**, **22**, 1327-32 ; 31/12, [7/12*]. Londres. (*Willenz.*)

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique théorique.

Louis Meunier, *Sur l'emploi de l'amalgame de magnésium en chimie organique*. On peut utiliser l'amalgame de Mg et les alcoolates qu'il permet de préparer dans quelques synthèses particulières. En partant d'un at. de Mg, traité dans un ballon par 1 mol. de chlorure de benzyle et 1 mol. de benzène monobromé, il y a réact. à froid, que l'on termine en chauffant. On traite par H^2O, puis par ac. acét. jusqu'à acidité ; un liquide qui surnage se sépare : on le traite par un courant de vapeur d'eau. Il reste du diphénylméthane presque pur, liq. visqueux jaunâtre. Les dérivés éthylés du malonate d'éthyle peuvent s'obtenir aisément à l'aide de Mg. On fait agir 1 at. de métal amalgamé sur un excès d'alcool absolu. On introduit 2 mol. de malonate d'éthyle et l'on chauffe au réfrigérant ascendant. On ajoute un peu plus de 2 mol. de CH^3I et l'on rechauffe au réfrigérant ascendant pendant 5 à 6 heures, puis on laisse refroidir. On traite toute la masse par H^2O, puis on ajoute HCl au magma blanc formé. On décante la couche inférieure, la sèche et distille; le dérivé monoéthylé passe vers 207-209°. Ce dérivé monoéthylé se transforme en dérivé diéthylé quand on chauffe 2 mol. avec 1 mol. d'éthylate et 2 mol. de CH^3I pendant 8 heures. On reprend par H^2O, puis par ac. acét. et de la couche inférieure formée on extrait par dist. le diméthylmalonate entre 220-222°. L'action des organomagnésiens sur le malonate d'éthyle porte d'abord sur $CH^2<$, puis sur les fonctions éthers ; celle de Mg à l'état d'amalgame n'atteint que CH^2. — *C. r.*, **1903**, **137**, 714-716 ; [2/11*]. (*A. Granger.*)

M. Dittrich, *Sur l'oxydation des substances organiques au moyen des persulfates en solution acide*. Ainsi que l'ont montré récemment DITTRICH et HASSEL, l'ébullition avec les persulfates en solut. légèrem. ac. décompose le groupem. cyané de certains cyanures de fer complexes ou de comb. analogues; cela permet ensuite de déterminer quantitativement le métal lui-même. On peut de même oxyder un grand nombre de sels d'ac. organiques ; la décomposition du reste organique se fait en général très bien chez les comb. aliphatiques, avec format. de sulfate métallique corresp. Les comb. aromatiques ne se conduisent, au contraire, pas souvent de façon si régulière, sans qu'on ait encore pu s'en expliquer la raison. L'aut. a examiné l'action des persulfates sur une série de corps halogénés, en vue de trouver une méth. de détermination capable de remplacer celle de CARIUS. Déjà BRUNNER a tenté des essais dans cette voie (*Schweiz. Woch. Pharm.*, **35**, 280) en oxydant l'hydrate de chloral au moy. de solut. MnO^4K ou de persulfate, recueillant le Cl dégagé dans une solut. de HI et titrant enfin l'iode mis en liberté. De leur côté, BAUBIGNY et CHAVANNE (*C. r.*, **136**, 1197) ont chauffé à 150°-170° des dérivés halogénés avec SO^4H^2 conc., $AgAzO^3$ et $Cr^2O^7K^2$ et sont arrivés à des nombres satisfaisants en opérant soit sur des comb. iodées aliphatiques, soit sur des comb. aromatiques. L'aut. montre maintenant que beaucoup de comb. halogénées aromatiques, qui sont stables même vis-à-vis de AzO^3H conc., sont décomposées par une courte ébullit. avec une solut. légèrement ac. d'un persulfate. Si en même temps on ajoute $AgAzO^3$, il se dépose le sel d'Ag corresp. à l'halogène qu'on peut peser. Les résult. sont quantitat. surtout si l'on fait passer un cour. de SO^2 pour réd. éventuellem. aussi les chlorates, perchlorates, etc., qui auraient pu entrer en solut. — *B.*, **1903**, **36**, 3385-3387 ; [1/10]. Lab. prof. DITTRICH, Heidelberg. (*G. Laloue.*)

R. Stœrmer, *Sur les propriétés réductrices du tribromure de phosphore*. L'aut., ayant constaté dans ses recherches sur la coumarone que PBr^3 peut agir comme réducteur, a étendu son action à une série de dérivés renf. le groupe — $CO.CH^2$ —, lequel a été dans chaque cas transf. en — CH:CH —. Le mécanisme de cette réduction n'est pas encore complèt. élucidé. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 3986-92 ; 12/12, [12/11]. Rostock, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

J. Houben, *Une nouvelle synthèse de carbures d'hydrogène au moyen de combinaisons organomagnésiennes*. Dans la préparat. des haloïdes alkylomagnésiens à partir des alkyles halogénés et de Mg, il y a format., comme prod. secondaires, de carbures qui, d'après GRIGNARD (*A. ch.*, [7], **24**, 453), prennent naissance en quant. d'autant plus grande que le complexe relié à l'halogène est lui-

même plus grand. Le *sulfate de diméthyle* réagit beaucoup plus énergiquem. que les halogénalkyles. Opérant avec ce prod. on obt. l'*éthylbenzène* de la façon suiv.: on prépare d'ab. une solut. de chlorure de benzylmagnésium en faisant réagir, dans un entonnoir à décantation, 4,8gr. de Mg sur 25gr. de chlorure de benzyle et 300cc. d'alcool; puis, en refroidissant à 0°, on fait tomber la solut. éth. de ce prod. dans une solut. éth. de 25gr. de sulfate de diméthyle. Le prod. de la réact. est décomposé dans la glace au moyen de SO^4H^2 et l'on obt. ainsi 4,5gr. de $C^6H^5.C^2H^5$ de Eb. 134-137° — soit un rendem. de 21 %. — Il y a en même temps, comme prod. secondaire, format. de dibenzyle. De façon analogue, l'aut. a préparé, avec de bons rendem. du *toluène* et du *p-xylène*. — *B.*, 1903, 36, 3083-3086; [4/8]. Lab. de CLASSEN, Aix-la-Chapelle. (*G. Laloue.*)

J. Houben, *Sur l'action de l'éther chlorocarbonique sur les haloïdes alkylomagnésiens.* La réact. permet, dans certains cas, de transf. les halogénalkyles en éthers d'ac. plus riches de 1 at. de C. Exemple: $R.MgBr + Cl.COO.C^2H^5 = R.CH^2.COOC^2H^5 + MgClBr$. — *B.*, 1903, 36, 3087-3089; [15/8]. Lab. de CLASSEN, Aix-la-Chapelle. (*G. Laloue.*)

André Kling, *Action des dérivés organo-magnésiens sur l'acétol et ses éthers-sels.* On peut déduire de la réact. des organo-magnésiens sur l'acétate ou le benzoate, en comparaison avec celle qu'ils produisent avec l'épichlorhydrine ou l'oxyde d'éthylène, que l'acétol anhydre ou ses éthers-sels anhydres se comportent comme des composés cétoniques et non comme des éthers-oxydes internes. L'action chimique a lieu suivant le schéma suivant, comme quand on met en présence l'organo-magnésien et une cétone: $R^1MgX + R - CO - R \rightarrow R^2.C\langle^{R^1}_{OH}$. — *C. r.*, 1903, 137, 756-758; [9/11*]. (*A Granger.*)

E. Varenne et **L. Godefroy**, *Sur les hydrates d'alcool éthylique.* En utilisant le chrono-stiliscope, capillo-viscosimètre à pression constante, imaginé par l'un des aut., on arrive à reconnaître les hydrates: $C^2H^5.OH + 3H^2O$, $C^2H^5.OH + 6H^2O$, $C^2H^5.OH + 2H^2O$, $3C^2H^5.OH + 2H^2O$, $C^2H^5.OH + 22H^2O$. — *C. r.*, 1903, 137, 993-996; [7/12*]. (*A. Granger.*)

P. Carré, *Sur l'éthérification de l'acide phosphorique par la glycérine.* L'ac. phosphorique peut former trois éthers à l'air libre et dans le vide. A 105° et à l'air libre, il se forme une petite quantité de diéther. Le triéther prend naissance à l'air libre; dans le vide de la trompe à mercure, on parvient à transformer presque tout PO^4H^3 en triéther, tandis que, dans les premières conditions, il n'y avait qu'une faible production. La plus grande quantité de monoéther (ac. glycérophosphorique) a été obtenue à 125° sous 760mm. au bout de 35h.; sous 18mm., il faut moitié moins de temps pour obtenir une quantité équivalente. — *C. r.*, 1903, 137, 1071-1073; [14/12*]. (*A. Granger.*)

Hans Kreis et **Auguste Hafner**, *Sur les glycérides mixtes naturels ou synthétiques de certains acides gras.* Les cristaux isolés des graisses de bœuf et de mouton se composent d'α-palmitodistéarine, $C^3H^5(C^{16}H^{31}O^2)(C^{18}H^{35}O^2)(C^{18}H^{35}O^2)$, ainsi que l'ont montré les aut. (*B.*, 36, 1123). Ils ont alors supposé que la comb. isolée de la graisse de porc constituait la *β-palmitodistéarine*, $C^3H^5(C^{18}H^{35}O^2)(C^{16}H^{31}O^2)(C^{18}H^{35}O^2)$, mais l'expérience leur a montré qu'il n'en est rien. Le corps isolé de la graisse de porc a, en effet, la composit. $C^3H^5(C^{16}H^{31}O^2)^2(C^{17}H^{33}O^2)$ et ce dernier reste, $C^{17}H^{33}O^2$, pourrait bien appartenir à l'ac. *daturique* qui, d'après HOLDE et STANGE, se rencontrerait aussi dans l'huile d'olives. Nous n'insisterons pas sur la partie expérimentale du travail; les aut. décrivent les modes d'obtention de l'*α-distéarine*, du dérivé β-palmitique, de la *tripalmitine* et de la *tristéarine*, et enfin ils donnent un procédé de synthèse de l'*oléostéarine*, $C^3H^5(C^{18}H^{33}O^2)(C^{18}H^{35}O^2)^2$, en faisant passer H dans un mélange d'α-distéarine et d'ac. oléique chauffé à 200°. Crist. dans l'éth. en pet. aig. F. 28-30° ou F. 42° après une première fusion. — *B.*, 1903, 36, 2766-2773; [27/7]. Techn. Chem. Lab. Univ. Bâle. (*G. Laloue.*)

H. Wolff et **A. Ott**, *Action du chlorure de soufre sur les éthers maloniques.* BUCHKA le 1er (*B.*, 18, 2092) a préconisé l'emploi de S^2Cl^2 pour la préparat. des sulfures. Les aut. ont étudié l'act. de ce composé sur les éth. maloniques et ont ainsi obtenu des dérivés du mono-, du di- et du trisulfure malonique. Il est remarquable de constater que l'éth. trithiomalonique, sous l'act. de la phénylhydrazine, fournit l'hydrazide de l'ac. monothiomalonique. Pour expliquer cette réact. il faut admettre pour la comb. trithionique la constitut. suiv.: $(COO.CH^3)^2.CH.S(S^2).CH(COO.CH^3)^2$, d'après laq. l'at. S qui relie les at. de C est hexavalent. Dans la part. expériment. on trouvera la descript. des propr. de ces trois éthers. — *B.*, 1903, 36, 3721-3726; [3/11]. I. Med. Klinik. Berlin. (*G. Laloue.*)

F.-C.-P. Remfry et **J.-F. Thorpe**, *Constitution du cyanoacétate d'éthyle. Condensation de ce corps avec son dérivé sodé.* Le sodiocyanoacétate d'éthyle chauffé, en sol. alcool. avec le cyanoacétate d'éthyle en prop. mol., donne le composé $CAz.CH^2.HC(OC^2H^5).O.CH(CAz).CO^2C^2H^5$, F. 53°; mise à bouillir avec le carbonate de soude, cette substance se dissout et, après acidification, on a l'acide suivant $CAz.CH^2.HC)(OC^2H^5)O.CH(CAz).CO^2H$, qui fond à 142° en donnant le corps de formule $(C^7H^{10}O^2Az^2)x$ sans point de fusion défini. Quand le composé sodé du produit de condensation est chauffé directement avec l'iodure de méthyle, il y a formation d'un composé méthylé qui, traité par le carbonate de soude, donne un acide de formule $CAz.CH(CH^3).HC(OC^2H^5).O.CH(CAz).CO^2H$. L'auteur a aussi étudié l'action de l'iodure d'éthyle sur le même composé sodé; il se forme alors un composé éthylé qui donne un acide par traitement avec le carbonate de soude. — *Proc.*, 1903, 19, 241-242; 28/11. (*Ed. Salles.*)

L.-J. Simon, *Nouvelle réaction de l'hydroxylamine.* En ajoutant à une solut. diluée d'un sel d'hydroxylamine quelques gouttes d'une solut. étendue de nitroprussiate de Na et un léger excès de

NaOH ou KOH, et portant à l'éb., on voit la liqueur du jaune passer à l'orange puis au rouge cerise, avec dég. de Az et Az^2O. Cette réact. est sensible à 1/1000. — *C. r.*, **1903**, **137**, 986-987; [7/12*]. (*A. Granger.*)

V. Auger, *Alkylation systématique de l'arsenic.* Le sel disodique $CH^3.AsO^3Na^2$ est traité par SO^2; il passe à l'état de CH^3AsO en chauffant la solut. à l'éb. au réfrigérant ascendant. On évapore ensuite à sec dans le vide au b.-m.; on épuise par bzn. bouillant qui dissout l'oxyde de méthylarsine, F. 95°. 1mol. d'oxyde de méthylarsine dissous dans CH^3OH est additionnée de 2mol. NaOH, puis de 1mol. CH^3I. On termine au b.-m. On chasse l'alcool et l'on additionne la solut. aqueuse de H^2SO^4, puis $NaAzO^2$ qui précipite I. On filtre, évapore à sec après saturation par Na^2CO^3 et reprend par l'alcool absolu qui dissout le cacodylate seul. La méthylation de l'oxyde de cacodyle s'effectue comme celle de l'oxyde de méthylarsine. — *C. r.*, **1903**, **137**, 925-927; [30/11*]. (*A. Granger.*)

Jan von Zawidzki, *Sur l'acide cacodylique.* — *B.*, **1903**, **36**, 3325-3337; [2/10]. Polyt. phys. Chem. Lab. Riga. (*G. Laloue.*)

Walther Dilthey, *Sur des combinaisons du silicium* (III). (Voyez aussi *B.*, **36**, 923 et 1595.) Tandis que l'halogène, dans les comb. du type $(CH^3O)^3SiCl$ et $(C^6H^5)^3SiCl$, se comporte de façon tout à fait normale, les *dérivés siliciques des 1:3 dicétones*, du type $[(R.CO)^2CH]^3Si.Cl$, possèdent les propr. salines du chlorure de triphénylméthyle, $(C^6H^5)^3C.Cl$, c'est-à-dire qu'ils peuvent s'unir aux chlorures métall. pour former des sels doubles. On ne peut, dans ces comb., remplacer l'halogène par un 4me reste dicétonique, mais cet halogène permet la format. de prod. d'addition et peut être remplacé par d'autres restes acides. Pour la partie expérimentale, nous renvoyons à l'original. — *B.*, **1903**, **36**, 3207-3213; [12/8]. Chem. Lab. Univers., Zürich. (*G. Laloue.*)

Julius Sand et **O. Genssler**, *Les combinaisons mercuriques des cétones.* Les auteurs ont fait réagir l'acétate mercurique sur l'acétone à 100°; il paraît se former une monomercuriacétone $CH^3.CO.CH^2.HgO.CO.CH^3$, qui s'énolise pour additionner une 2e mol. d'acétate mercurique; il se forme un semi-acétal dimercurique, qui est partiellement saponifié en glycol; ce dernier réagit alors sur une mol. de semi-acétal avec élimination d'acide acétique et il se forme un anhydride

$HC(Hg.O.CO.CH^3)^2\ (CH^3.CO.O.Hg)^2.CH$
$\quad|\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad|$
$H^3C.C(OH)$ ———————— O ———— $(OH)C.CH^3$

, F. 157°, sol. dans l'alcool. Avec la méthyléthylcétone, on obt. un comp. analogue. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3699-3706; 7/11, [24/10]. Munich, Chem. Lab. der k. Akad. der Wiss. (*L.*)

Julius Sand et **Fritz Singer**, *L'acétate mercurique et l'anhydride acétique.* Les aut., en chauff. de l'acétate mercurique sec avec de l'anhydride acétique au b.-m., ont obt. une substance qu'ils considèrent comme possédant la form. $(CH^3.CO.O.Hg)^2.C—Hg$ (avec C et Hg reliés par $O:C—O$). Cette subst. est très explosive. Traitée par KOH, on obt. la base libre $O\langle{}^{Hg}_{Hg}\rangle C—Hg$ (avec C et Hg reliés par $O:C—O$), égal. très explosible. Chauffée avec précaution à 160°, elle perd CO^2 et se transf. en un corps $O\langle{}^{Hg}_{Hg}\rangle C:Hg$, aussi très explosible. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3707-10; 7/11, [24/10]. Munich, Chem. Lab. der k. Akad. der Wiss. (*L.*)

L. Bouveault, *Nouvelle méthode de préparation des aldéhydes.* En condensant les amides disubstitués, plus spécialement les formiamides, avec un dérivé organomagnésien, on a une combinaison organométallique complexe que l'on traite par H^2O, puis H^2SO^4 étendu. Les deux équations suivantes résument l'ensemble des réactions :

$$H-CO.Az\langle{}^{R}_{R'} + Mg\langle{}^{R''}_{X} = H-\underset{R''}{C}\langle{}^{Az\langle{}^{R}_{R'}}_{O.Mg.X} \qquad H-\underset{R''}{C}\langle{}^{Az\langle{}^{R}_{R'}}_{O.Mg.X} + H^2O = R''.CHO + AzH\langle{}^{R}_{R'} + Mg\langle{}^{OH}_{X}$$

La réact. semble être d'une généralité extrême. — *C. r.*, **1903**, **137**, 987-989; [7/12*]. Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

L. Claisen, *Etude des aldéhydes propargylique et phénylpropargylique.* L'hydroxylamine réagit sur l'ald. propargylique CH ⋮ C.CHO en donnant non l'oxime, mais son prod. de condens., l'isoxazol encore inconnu $\begin{matrix}CH:Az\\|\\CH:CH\end{matrix}\rangle O$, liq. Eb. 95°-95°,5, D = 1,0843; traité par un éthylate alcalin, ce dernier se rouvre en formant le sel alcalin du cyanacétaldéhyde ou alcool cyanovinylique CH(ONa):CH.CAz. L'hydrazine et la phénylhydrazine réagissent sur l'ald. propargylique pour donner respectiv. le pyrazol et l'Az-phénylpyrazol. L'aniline se condense avec l'ald propargylique pour former un prod. d'add. CH ⋮ $C.CH(OH).AzH\ C^6H^5$, F. 122°-123°, qui additionne à l'ébull. une 2e mol. d'aniline pour donner une base F. 115°, que l'aut. consid. comme le dianilide de la β-oxyacroléine $C^6H^5Az:CH.CH:CH.AzHC^6H^5$. Enfin l'alcool se condense avec l'ald. propargylique pour fournir le propargylacétal CH ⋮ $C.CH(OC^2H^5)^2$, qui additionne une 2e mol. d'alcool pour former l'acétal de la β-éthoxy-acroléine $C^2H^5O.CH:CH.CH(OC^2H^5)^2$, Eb. 190°-193°.

L'ald. phénylpropargylique fournit avec l'hydroxylamine une oxime $C^6H^5.C : C.CH:AzOH$, F. 108°. Celle-ci, traitée par l'anhydride acétique, perd H^2O en donnant le nitrile de l'ac. phénylpropiolique, $C^6H^5.C : C.CAz$, F. 38°-40°. L'oxime, en prés. d'une goutte d'alcali, se condense imméd. en α-phénylisoxazol $\left.\begin{array}{l}CH : Az\\ |\\ CH:C(C^6H^5)\end{array}\right>O$; mais celui-ci, en présence d'éthylate alcalin, s'isomérise rapid. en cyanacétophénone $C^6H^5.CO.CH^2.CAz$. Les isoxazols subst. à la fois en α et en γ sont plus résistants aux alcalis, mais les isoxazols subst. en γ seulement sont peu stables ; le γ-phénylisoxazol se décomp. sous l'act. de KOH alcool. en benzonitrile et acétate de K. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3664-73 ; 7/11, [13/10]. Kiel, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

C. Harries, *Sur l'oxydation du β-oxypropionacétal.* Le β-oxypropionacétal $OH.CH^2.CH^2.CH(OC^2H^5)^2$, oxydé par l'ozone en sol. aq., se transf. dans le demi-acétal du dialdéhyde malonique : $CHO.CH^2.CH(OC^2H^5)^2$. Le sirop obt. ne pouv. être dist. sans décomp., on l'acétalyse avec le chlorhydrate de formimide ; du prod. de la réact on retire par dist. frat. le diacétal du dialdéhyde malonique $(C^2H^5O)^2.CH.CH^2.CH(OC^2H^5)^2$, dont l'aut. va essayer de retirer le dialdéhyde libre. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3658-59 ; 7/11, [26/10]. Berlin, I chem. Univ. Lab. (*L.*)

M. Delépine, *Action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhydate d'ammoniaque et les combinaisons analogues.* CAzH se fixe sur les doubles liaisons des imines, comme dans le cas des aldéhydes, hydrazones et oximes. Les équations classiques adoptées jusqu'ici doivent donc être modifiées. — *C. r.*, **1903**, **137**, 984-986 ; [7/12*]. (*A. Granger.*)

L.-J. Simon, *Sur l'acide oxalacétique.* On peut obtenir cet ac. $CO^2H.CH^2.CO.CO^2H$ par saponification de son éther par HCl conc. L'éther est agité dans un tube bouché avec 4 fois son poids d'HCl. L'ac. oxalacétique, insol. dans HCl conc., se dépose ; au bout de 48h. la réact. est terminée. On filtre sur le coton de verre et sèche sur une plaque poreuse. L'ac. est lavé à l'éther, dissous dans l'acétone ou l'éther acétique et ppté par bzn. ou éth. pétr. Avec de l'éther oxalacétique non récemment distillé, il peut ne pas se former de dépôt ; on extrait alors à l'éther le liquide acide et évapore sous une cloche en présence de CaO. L'ac. oxalacétique est sol. dans H^2O ; on peut le titrer à la phtaléine comme l'ac. oxalique. A l'éb. il se décomp. en CO^2 et acide pyruvique ; à la t. ordinaire cette décomp. est lente. $FeCl^3$ colore en rouge intense les solut. de cet acide ; le nitroprussiate de K et Na donne une coloration rouge intense détruite par ac. acét. ; le nitroprussiate de Na et AzH^4 colore en bleu avec les mêmes caractères que celle produite par l'ac. pyruvique. — *C. r.*, **1903**, **137**, 855-857 ; [23/11*]. (*A. Granger.*)

J. Meyer, *Contribution à l'étude de l'acide citrique.* L'aut. a déterminé les poids spécifiques à 25° et à 50° et les conductibilités électr. à 25° des sol. d'ac. citrique crist. avec $1H^2O$ et d'ac. citrique anhydre. Les deux séries de sol. ont donné absolument les mêmes résultats, ce qui démontre leur complète identité. Il faut donc admettre que, par évapor. des sol. d'ac. citrique, il se forme d'abord la forme labile, qui est la forme hydratée à haute t. Par amorçage avec une trace d'ac. hydraté, on obtiendra toujours une cristall. d'ac. hydraté. Toutefois, les sol. d'ac. citrique anhydre crist. toujours anhydres ; il faut l'attribuer à la format. constante d'une trace d'ac. anhydre sur les bords surchauffés du récipient, trace qui provoque par amorçage une crist. totale à l'état anhydre. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3599-3601 ; 7/11, [19/10]. Breslau, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

W.-A. Bone et **H. Henstock**, *Elimination de l'acide bromhydrique de l'acide bromo-gem diméthylsuccinique et de l'acide bromotriméthylsuccinique.* Chauffé avec de la diéthylaniline, l'ac. bromo-gem-diméthylsuccinique dégage HBr ; il se forme alors de l'ac. $\alpha\alpha\alpha^1, \alpha^1$-tétraméthyldihydrosuccinique, F. 70°. D'autre part, il se forme bien de l'ac. éthylènediméthylsuccinique quand la diéthylaniline réagit sur l'ac. bromotriméthylsuccinique. — *Proc.*, **1903**, **19**, 247-248 ; 18/11. (*Ed. Salles.*)

W. Bertram, *Action de l'éther méthylique de l'acide monochlorotricarballylique sur le malonate de soude et sur l'acétacétate de soude.* Ce mémoire se divise en deux chapitres principaux. I. *Action des hydracides halogénés sur les éthers aconitiques.* L'aut. n'a pas réussi à fixer HCl sur ces éthers. Du moins, l'éth. refroidi avec de la glace absorbe de grandes quant. de HCl, mais dans le vide ce dernier est intégralement restitué. — HBr au contraire est fixé par l'éth. méthylique de l'ac. aconitique, avec format. d'*éth. triméthylique de l'ac. bromotricarballylique*, $CH^3OOC.CH^2.CBr(COO.CH^3).CH^2.COO.CH^3$., aig. de F. 98-99°, fac. sol. dans les solv. ord. Pendant la distillat. cet éth. redonne ses composants. — HI donne une réact. tout à fait analogue, mais avec un rendem. bien inférieur. — II. *Décomposition de l'éth. méthylique de l'ac. chlorotricarballylique au moyen du malonate et de l'acétacétate de soude.* L'éth. triméthylique de l'ac. chlorotricarballylique fournit, aussi bien avec le malonate d'éthyle qu'avec le malonate de méthyle, des corps bien caractérisés. L'aut. a trouvé de plus que l'éthylate sodium-malonique et l'aconitate de méthyle donnent le même éther n-butanepentacarbonediéthyltriméthylique que celui qu'on obt. par act. de l'éthylate sodium-malonique sur l'éth. chlorotricarballylique. — *B.*, **1903**, **36**, 3291-3297 ; [1/10]. Lab. Univ. Bonn. (*G. Laloue.*)

M. Haase et **A. Stutzer**, *Contribution à l'étude de l'acide béhénolique.* L'ac. béhénolique, prép. par Haase en partant de l'ac. érucique, possède d'après Baruch la constitution $C^8H^{17}.C : C.(CH^2)^{11}.COOH$. Les aut. en ont prép. : le chlorure, $C^{22}H^{39}OCl$, par l'act. de PCl^5, F. 29-30° ; l'anilide, F. 72° ; l'acétanilide, F. 45° ; l'amide, F. 90°. En traitant l'ac. béhénolique par HBr en sol. éthérée, les aut. ont obt l'*ac. monobromobrassidique*, $C^{22}H^{41}BrO^2$, F. 35°, donnant avec l'eau de brome l'*ac.*

dibromoxybéhénique $C^{22}H^{42}Br^2O^3$, F. 46-47°. Ce dernier, traité par NaOH alcool., fournit l'*ac. glycidique bromé*, $C^{22}H^{41}BrO^3$, F. 44°, qui, traité par l'eau, donne à son tour l'*ac. bromo-dioxybéhénique*, $C^{22}H^{43}BrO^4$, F. 71°. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3601-04; 7/11, [21/10]. Kœnigsberg, Agric.-chem. Lab. der Univ. (*L.*)

D. Warmbrunn et **A. Stutzer**, *Etude des acides chlor- et bromoxybéhéniques et de leurs produits de transformation.* En faisant agir 2 mol. de Cl ou de Br sur une mol. du sel de soude de l'ac. érucique ou brassidique, les aut. ont obt. les *ac. chlor-* et *brom-oxybéhéniques.* L'act. de NaOH alcool. sur les deux ac. dér. de l'ac. érucique donne un *ac. glycidique*, $C^{22}H^{42}O^3$, F. 64°; l'action de KOH en tube scellé à 170° fournit un *ac. dioxybéhénique*, F. 99°. Avec les ac. dér. de l'ac. brassidique, on obt. un ac. glycidique, F. 71°, et un ac. dioxybéhénique, F. 133°. Le sel de Na de l'ac. glycidique F. 64°, traité par AzH^3 alcool. à 140°, donne naissance à un *ac. amino-oxybéhénique*, $C^{22}H^{45}O^3Az$, F. 86°. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3604-06; 7/11, [21/10]. Kœnigsberg, Agric.-chem. Lab. der Univ. (*L.*)

Otto C. Billeter, *Action du cyanate d'argent sur les chlorures d'acides.* I. *Isocyanate d'acétyle*, $CH^3CO.Az.CO$. Schützenberger (*C. r.*, 54, 145), en essayant de synthétiser l'isocyanate de benzoyle en fais. réagir le chlorure de benzoyle sur le cyanate d'Ag, a obtenu du benzonitrile. D'après le savant français et d'après Scholl (*B.*, 23, 3509), il ne se forme un mélange d'acétonitrile et d'isocyanate d'acétyle que lorsqu'on fait réagir le chlorure d'acétyle sur le cyanate d'Ag en présence de fulminate de Hg. D'après Hollemann (*B.*, 23, 2998), le prod. qui se forme avec le chlorure de benzoyle en présence de fulminate de mercure constitue la dibenzoylurée. L'aut. montre maintenant qu'en observant certaines conditions on obt. d'une façon générale les isocyanates acylés en faisant réagir le cyanate d'Ag sur les chlorures d'ac. corresp. Incidemment il nous apprend que l'*isocyanate méthylsulfonylique*, $CH^3.SO^2.Az:CO$, est en tables rhombiques de F. 31° et Eb^{12}. = 73,5-75°, tandis que l'*isocyanate benzène-sulfonylique*, $C^6H^5.SO^2.Az:CO$, est un liq. de D^{15}. = 1,369 et de Eb^9. = 129°. Ces corps sont très peu stables vis-à-vis de l'humidité et réagissent très brusquem. avec H^2O, les alcools ou les amines. — *Préparation de l'isocyanate d'acétyle.* On place dans un ballon à fractionner 60gr. de chlorure d'acétyle et l'on ajoute, en refroidissant et en opérant à l'abri de l'humidité, 40gr. de cyanate d'Ag. Cette addition doit être faite par petites portions à la fois, et durer 1/2h. On distille au bain de sel chauffé à 105-110°. Le distillat est à nouveau traité par 40gr. de cyanate d'Ag.; on recommence le même traitement une troisième fois, puis fractionne le tout sur 4 ou 5gr. de cyanate d'Ag. On obt. ainsi 30gr. d'un liq. à odeur piquante, Eb^{768}. = 80°; D^{18}. = 1,0892, qui à la longue prend une consistance résineuse. Avec le phénol ce composé réagit en donnant naiss. à l'*éth. phénylique de l'acide acétylcarbamique*, $CH^3.CO.AzH.COOC^6H^5$, qui crist. dans l'alc. dilué en très pet. aig. F. 117°. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte 1.8gr. de glycol à 4,8gr. d'isocyanate d'acétyle, il se forme l'*éth. éthylénique de l'ac. acétylcarbamique*, $[CH^3.CO.AzH.COO.CH^2—]^2$, sol. dans NaOH et crist. en fines aig. dans l'alc. dilué, F. 174°. D'une faç. analogue il se forme avec la pyrocatéchine l'*éth. o-phénylique de l'ac. acétylcarbamique*, $[CH^3.CO.AzH.COO]^2.C^6H^4$, crist. dans l'alc. en aig., F. 175°. En chauff. doucem. l'isocyanate d'acétyle avec le benzamide, il se forme l'*acétylbenzoylurée sym.*, $CH^3CO.AzH.CO.AzH.CO.C^6H^5$, qui dans l'alc. crist. en tables quadratiq. transparentes, F. 187°, très fac. sol. dans l'eau ch. La phénylhydrazine enfin réagit violemment pour donner *une comb.* qui fond à 184° et possède l'une des formules suiv. : $C^6H^5.AzH.Az(CO.AzH.COCH^3)^2$ ou bien $CH^3CO.AzH.CO.AzH.Az(C^6H^5).CO.AzH.COCH^3$. C'est un corps insol. dans l'eau fr. mais fac. sol. dans l'alc. dilué. — *B.*, 1903, 36, 3213-3218; [14/8]. Lab. d. Akad. Neuchâtel. (*G. Laloue.*)

Otto C. Billeter, *Action du cyanate d'argent sur les chlorures d'acides.* II. *Isocyanate de benzoyle*, $C^6H^5.CO.Az:CO$. Cette comb. se forme d'une façon tout à fait analogue à celle décrite dans le mémoire précédent. L'aut. décrit les comb. correspond. à celles mentionnées dans l'extrait ci-dessus. — *B.*, 1903, 36, 3218-3221; [14/8]. Lab. d. Akad. Neuchâtel. (*G. Laloue.*)

S.-F. Acree, *Nouveaux dérivés des isocyanates : hydrochlorates de carbonylhydrazines.* — *B.*, 1903, 36, 3154-3158; [1/7]. Univ. of Utah, Salt Lake City. (*G. Laloue.*)

Sloan Mills, *Préparation des composés oximidés.* L'aut. a préparé la m-nitrobenzalisonitrosoacétone et la cuminalisonitrosoacétone et qq-uns de leurs dérivés. On condense les proportions moléc. d'isonitrosoacétone et de m-nitrobenzaldéhyde au moyen de NaOH. On a $C^6H^4.AzO^2.CH:CH.CO.CH:AzOH$. Le rendement est théorique. La métanitrobenzalisonitrosoacétone donne des cristaux jaunes, F. 164°. Sol. dans acét., éth., ac. acét. La phénylhydrazine donne une hydrazone, F. 99-100°. Avec un excès, on a une dihydrazone :

$$C^6H^4(AzO^2).CH : CH.C(: Az.AzH.C^6H^5).CH(Az.AzH.C^6H^5)$$

On a préparé aussi la m-nitrobenzalisonitrosoacétoxime. Par l'action de la semicarbazide sur la cétone de la m-nitrobenzalisonitrosoacétone, l'aut. obtient la semicarbazone suivante :

$$C^6H^4.(AzO^2).CH : CH.C(: Az.AzH.CO.AzH^2).CH : AzOH.$$

La cuminalisonitrosoacétone $(CH^3)^2.CH.C^6H^4.CH:CH.CO.CH:AzOH$ fut prépar. par condensation du cuminol et de l'isonitrosoacétone. La semicarbazone et l'oxime corresp. furent aussi préparées. La cuminalisonitrosoacétone fond à 162-163°, la semicarbazone à 176° et l'oxime à 192°. — *Ch. N.*, 1903, 88, 237; 13/11. (*Laurent.*)

Sloan Mills, *Action des oxydes d'Az sur les composés oximidés.* L'aut. part de la benzalisonitrosoacétone, qu'il traite par l'hydroxylamine en solut. méthyliq.; on a la benzalisonitrosoacétoxime $C^6H^5.CH:CH.C:AzOH.CH:AzOH$, F. 201-202°. Ce corps, mis en suspension dans l'éther absolu

et traité à basse t. par le peroxyde d'Az, donne un ppté floconneux de benzalméthylglyoximehyperoxyde :

$$\begin{array}{cccccc} C^6H^5CH & - & CH^2 & - & C & - & CH \\ | & & & & \| & & \| \\ O.AzO^2 & & & & Az & & Az \\ & & & & | & & | \\ & & & & O & - & O \end{array}$$

F. 101-102°. En décomposant la sol. benzénique de ce corps par chauffage, on a la benzalméthylglyoxalcétoxime C^6H^5.CH:CH.C:AzOH.CHO. Quand la benzalisonitrosoacétone est traitée en mélange réfrigérant par le peroxyde d'Az, on a le benzalisonitrosoacétone-pseudonitrol, F. 123-124°, C^6H^5.CH:CH.CO.CHAzO.AzO^2. L'aut. prépare l'isonitrosoacétone-semicarbazone, CH^3.C(:Az.AzH.CO.AzH^2).CH:AzOH, qui, chauffée avec $(CH^3.CO)^2O$, donne l'acétylisonitrosoacétone-semicarbazone. Par le peroxyde d'Az on a le pseudonitrol CH^3C(:Az.AzH.CO.AzH^2).CH:AzO.AzO^2. L'isonitrosoacétone en sol. éthérée, traitée par le peroxyde d'Az à basse t., évaporée et le résidu chauffé avec C^6H^6, on obtient le diacétylglyoximehyperoxyde $\begin{array}{l} CH^3.CO.C:AzO \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ CH^3.CO.C:AzO \end{array}$ qui, par la phénylhydrazine, donne une mono et une dihydrazone. — *Ch. N.*, 1903, 88, 227-228; 6/11. (*Laurent.*)

J. Wolff et **A. Fernbach**, *Sur la coagulation de l'amidon.* Les aut. ont reconnu la présence dans les céréales vertes d'une substance pptant l'amidon soluble de ses sol.; ils proposent pour cette diastase nouvelle le nom d'amylo-coagulase. La moindre trace d'alcali libre ou d'ac. retarde notablement la coagulation; cette matière se comporte donc comme l'amylase du malt. La coagulation la plus nette est fournie par une macération de 10gr. de malt moulu dans 100cc. H^2O. On coagule avec 5cc. de cet extrait 100cc. d'une solut. renfermant 4 à 5 °/₀ d'amidon sec, en 20 à 30' à 15-25°. En diminuant la concentration soit de l'amidon, soit de l'extrait, la coagulation est retardée, quelquefois même empêchée. L'amylase présente permet d'expliquer ce phénomène. On ne peut envisager l'action de l'amylo-coagulase comme résultant de la réversibilité d'une des deux diastases du malt. Cette amylo-coagulase semble représenter un des rouages essentiels du mécanisme par lequel l'amidon se dépose à l'état solide dans les cellules végétales. — *C. r.*, 1903, 137, 718-719; [2/11*], et *A. brasserie et dist.*, 1903, 6, 481-82; 10/11. (*A. Granger.*)

L. Maquenne, *Sur la rétrogradation de l'empois d'amidon.* La rétrogradation croît en vitesse et intensité à mesure que la t. baisse; les ac. minéraux, à très faible dose même, favorisent le phénomène. En milieu neutre et à 0°, il paraît y avoir une limite au voisinage de 30 °/₀. — *C. r.*, 1903, 137, 797-799; [16/11*]. Paris, Museum. (*A. Granger.*)

B.-F. Davis et **A.-R. Ling**, *Action de la diastase de malt sur la pâte d'amidon de pomme de terre.* L'action de la diastase produit du *d*-glucose, même lorsqu'elle a été chauffée à 78°, et même probablement à de plus hautes t. Quand la sol. est maintenue à la t. de l'hydrolyse, qui est pratiquement de 55°, après la formation maxima de *d*-glucose, la quantité de ce sucre présent diminue; cette action condensante de l'enzyme peut expliquer dans bien des cas que l'on ne peut trouver de *d*-glucose dans les produits de l'hydrolyse. — *Proc.*, 1903, 19, 275-276; 11/12. (*Ed. Salles.*)

R. Hauers et **B. Tollens**, *Sur l'hydrolyse des matières renfermant de la pentosane, au moyen des acides dilués ou d'une solut. de sulfite, et sur la façon d'isoler les pentoses.* Cette étude complète celle, systématique, entreprise sur l'hydrolyse du sucre brut et de l'amidon au moyen d'acides de constitut. et de concentrat. diverses. Sur l'original on trouvera les résultats, groupés sous forme de tableaux faciles à consulter. — *B.*, 1903, 36, 3306-3322; [1/10]. Agrik. chem. Inst. Göttingen. (*G. Laloue.*)

C. Haeussermann, *Contribution à l'étude des nitrocelluloses* (I). L'aut. a constaté que les nitrocelluloses, traitées par l'eau de chaux, de strontiane ou de baryte ou les carbonates alcalins à l'ébull., dégagent un corps volatil avec la vapeur d'eau, mais en trop petite quant. pour être déterminé. Il a toutefois un caract aldéhydique accusé et possède plusieurs réact. de l'acétaldéhyde. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 3956; 12/12, [6/10]. Stuttgart, Techn. Hochschule. (*L.*)

A.-C. Cumming, *Formation d'urée par hydrolyse directe du cyanate de plomb.* A l'aide de l'eau bouillante, l'hydrolyse du cyanate de plomb donne rapid. de l'urée : $Pb(CAzO)^2 + 2H^2O = PbCO^3 + COAz^2H^4$. — *Proc.*, 1903, 19, 274; 11/12. (*Ed. Salles.*)

J. von Braun et **R. Schwarz**, *Sur l'oxime de l'urée.* Les cyanamides monosubstituées réagissent sur l'hydroxylamine avec une telle violence qu'il est impossible de suivre le cours de la réact. Les cyanamides disubstituées réagissent plus tranquillement et fournissent des comp. définis. Avec la méthylphénylcyanamide, on obtient un corps F. 102°; avec la dipropylcyanamide, un corps F. 115°; avec la diphénylcyanamide, un corps F. 161°. Parmi les diverses constitutions attribuables à ces corps, les aut. penchent pour la suiv. : $R^2Az.C(:Az.OH).AzH^2$, qui en feraient des oximes d'urées substituées. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3660-63; 7/11, [27/10]. Göttingen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

J.-W. Brühl, *Sur les propriétés optiques et la constitution des nitrosoalkyluréthanes et de l'anthranile.* Les recherches de l'aut. ont eu pour but de contrôler des résultats récemment publiés par Schmidt (*B.*, 36, 2459). En ce qui concerne les nitrosoalkyluréthanes, qui peuvent être considérés comme des corps nitrosés ou des corps diazoïques, l'aut. a trouvé que la partie de la réfraction moléculaire attribuable à l'influence du groupe Az^2O est en moyenne de 8,25, nombre qui concorde avec

la valeur trouvée pour ce groupe dans les nitrosoalkylamines aliphatiques. Il n'y a donc plus aucun doute que les nitrosoalkyluréthanes répondent à la form. type $C^2H^5.CO^2.Az(C^2H^5).AzO$, comme le pensait SCHMIDT.

Pour l'anthranile, deux form. égal. sont en présence : (I) $C^6H^4\langle{}^{CO}_{AzH}\rangle$ et (II) $C^6H^4\langle{}^{CH}_{Az}\rangle O$.

Ici, l'aut. montre, contrairement à SCHMIDT, que la form. (II) est la seule possible, car c'est la seule qui rende compte des propriétés optiques du méthylanthranile, homologue de l'anthranile. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3634-45; 7/11, [22/10]. Heidelberg. (*L.*)

J. von Braun, *Sur une nouvelle classe colorée de dithio-uréthanes*. L'aut., dans le but de rechercher les causes de la coloration des comp. sulfurés du C et de l'Az, a préparé une nouvelle classe de dithio-uréthanes, qui s'obt. par condens. des dithiocarbamates avec les chlorures d'acides : $R^2Az.CS.SH.HAzR^2 + ClCOR^1 = R^2Az.CS.SCOR^1 + ClH.HAzR^2$. Les comp. deux fois alkylés à l'Az, de form. $R^2Az.CS.S.COR^1$, sont colorés en jaune intense; les comp. une fois alkylés à l'Az, de form. $RAzH.CS.S.COR^1$, ont une color. beaucoup plus faible, et l'un d'eux, même, est incolore à l'état solide ; mais tous présentent, en sol. ou à l'état fondu, une intense color. jaune. Ces dithiouréthanes sont très peu stables; ils subissent plus ou moins rap. par distill. une décomp. en amide et sulfure de carbone : $R^2Az.CS.S.COR^1 = R^2Az.COR^1 + CS^2$.

L'aut. a préparé : l'Az-pipéridyl-S-benzoyl-dithio-uréthane, $C^5H^{10}Az.CS.S.COC^6H^5$, crist. jaunes, F. 85-90° ; l'Az-diméthyl-S-benzoyldithio-uréthane $(CH^3)^2Az.CS.S.COC^6H^5$, F. 59° ; l'Az-éthyl-S-benzoyldithio-uréthane, $C^2H^5.AzH.CS.S.COC^6H^5$, F. 76°, etc. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3520-27 ; 7/11. Goettingen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

M. Tiffeneau, *Sur la migration phénylique*. Lorsque les groupes voisins de la fonction haloïdrine sont autres que des phényles, il n'y a pas migration. La migration moléculaire observée par l'aut. semble bien particulière au cas où C^6H^5 est voisin de la fonction haloïdrine. Dans le passage de la forme oxyde d'éthylène peu stable à la forme stable correspondante : aldéhyde ou cétone, le phényle est plus mobile que H, plus mobile à son tour que les radicaux alkylés. — *C. r.*, 1903, 137, 989-991 ; [7/12*]. (*A. Granger.*)

Walther Loeb, *Réactions pyrogénées au moyen du courant électrique : sur la façon de se comporter du chlorure de benzyle, du chlorure de benzylidène et du trichlorure de benzényle.* — *B.*, 1903, 36, 3059-3062 ; [6/8]. Chem. Inst. Univ. Bonn. (*G. Laloue.*)

Walther Loeb, *Contribution à la connaissance du carbone trivalent.* — *B.*, 1903, 36, 3063-3067 ; [8/8]. Chem. Inst. Univ. Bonn. (*G. Laloue.*)

Aug. Klages, *Contribution à l'étude des amylbenzènes*. Des huit amylbenzènes isomères, deux sont connus depuis longt. avec certitude : le n-amylbenzène et l'isoamylbenzène. L'aut. en a fait connaître récem. (*B.*, 35, 3509) un troisième, le sec-amylbenzène $C^6H^5.CH(CH^3).CH^2CH^2CH^3$. Les autres sont de constit. douteuse ou inconnus.

L'aut. décrit d'abord quelques dériv. du sec-amylbenzène : son ac. sulfonique obt. par chauffage avec l'anhydr. sulfurique, les sels de Na et de Ba de cet ac., le sulfochlorure, Eb. 194° sous 12mm., l'amide de l'ac. sulfonique, F. 66-67°.

Puis, l'aut. décrit la prépar. d'autres amylbenzènes. A une sol. obt. par l'act. de Mg sur CH^3I dissous dans l'éther, on ajoute de l'isobutyrylbenzène ; le prod. de la réact. est décomp. par l'eau, et l'on obt. le méthyl-isopropyl-phénylcarbinol, $C^6H^5.C(OH)(CH^3).CH(CH^3).CH^3$, Eb. 109-110° sous 12mm.. Le chlorure de ce carbinol, chauffé à l'ébull. avec la pyridine, fournit l'α-isopropylstyrol $C^6H^5.C(C^3H^7):CH^2$, Eb. 82° sous 12mm. ; ce dernier, réduit par Na et l'alcool, donne le *diméthо-(1:2)-propylbenzène*, $C^6H^5.CH(CH^3).CH(CH^3).CH^3$, Eb. 188-189°.

En remplaçant dans la prépar. précéd. l'isobutyrylbenzène par le propionylbenzène et CH^3I par C^2H^5I, on arrive successiv. par les mêmes réact. : au diéthylphénylcarbinol, $C^6H^5.CH(OH)(C^2H^5)^2$, Eb. 107-109° sous 14mm., à l'éthopropénylbenzène $C^6H^5.C(C^2H^5):CH.CH^3$, Eb. 91-93° sous 18mm., et enfin, à l'*étho-1-propylbenzène*, $C^6H^5.CH(C^2H^5).CH^2.CH^3$, Eb. 73-74° sous 12mm. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3688-94 ; 7/11, [28/12]. Heidelberg, Universitaetslab. (*L.*)

R. Nietzki et **W. Zänker**, *Sur un nouveau trichlorobenzène*. Les aut. ont soumis le dinitrochlorobenzène ($Cl : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4$) de LAUBENHEIMER, à la nitration par l'ac. sulfurique fum. et l'ac. nitrique, et ont obt. un trinitrochlorobenzène, crist. de l'alc. en feuillets jaunes, F. 116°. La const. de ce nouv. dér. peut être facil. déterm. par sa réduct. en chlorodinitraniline ; elle s'exprime par le schéma ($Cl : AzO^2 : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4 : 5$). — *B.*, 1903, 36, n° 16, 3953-55 ; 12/12, [2/11]. Bâle, Lab. de l'Univ. (*L.*)

J. Thiele, *Sur l'isomérie des sels de l'amido-azobenzène*. Le chlorhydrate d'amidoazobenzène crist. ordin. en aig. d'un violet sombre. Dans certaines cond. (pptation de la base par une quant. insuffis. d'HCl en sol. dans l'éther, pptation de la sol. du chlorhydrate par NaCl), l'aut. a obt. un autre chlorhydrate de même form., sous forme de poudre rouge clair. Ce corps est stable, mais se transf. en sel violet sombre en présence d'un excès d'acide ou par l'act. d'une pression. L'aut. s'occupe de rechercher la nature de cette isomérie. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 3965-67 ; 12/12, [12/11]. Strassburg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

A. Hantzsch, *Sur la décomposition des diazoéthers*. L'aut. avec WECHSLER a montré que la saponificat. des diazoéthers conduisait à des *anti*-diazotates. BAMBERGER, au contraire (*B.*, 28, 234), de même que EULER, prétend que, dans ces conditions, l'on obtient des *n*- ou des *syn*-diazotates.

L'aut. prétend que les essais d'Euler (*B.*, **36**, 2503) ne sont pas probants, en ce sens qu'ils ne s'appuient pas sur de réels prod. de saponification, mais plutôt sur des prod. de décomposit. des diazoéthers. Ces derniers éth. ne se saponifient que très lentement, tandis qu'ils se scindent très facilem. pour fournir, en même temps que des prod. résineux, des *amines* et de l'*éth. azoteux*, d'après :

$$\begin{matrix} Ar - Az \\ \| \\ Az.OCH^3 \end{matrix} + H^2O = Ar.AzH^2 + AzO.OCH^3$$

Ces prod. de décomposit. peuvent ensuite, entrant dans des réactions secondaires, comme par exemple en présence d'un alcali ou du β-naphtol, donner une solut. diazoïque. Euler et Bamberger n'avaient saisi que cette seconde réact. et avaient attribué les produits en résultant à une saponification. L'aut. apporte de nouvelles preuves de l'exactitude des conclusions de son premier travail. — *B.*, **1903**, **36**, 3097-3102; [13/8]. Chem. Inst. Univ. Würzburg. (*G. Laloue.*)

P. Freundler, *Recherches sur les azoïques. Nouveau mode de formation des dérivés indazyliques.* L'acétal o-hydrazobenzoïque, chauffé dans l'alcool en l'absence d'alcali, se transforme intégralement en acétal o-indazylbenzoïque. En prolongeant la durée de l'opération, on obtient une certaine quantité de l'aldéhyde corresp. ; aig. blanches, F. 94,5-95°, sol. dans les ac. et notamment dans $HAzO^3$ bouillant sans s'oxyder. Par refroid. il se dépose du nitrate dissociable par l'eau. Cet aldéhyde se transforme quantitativement en ac. indazyl-o-benzoïque, F. 204°, quand on le chauffe au b.-m. avec $AgAzO^3$ ammoniacal. En chauffant l'acétal p-azobenzoïque avec H^2SO^4, on obtient l'aldéhyde. En appliquant cette réact. en ortho, on observe une décoloration presque immédiate et la formation de deux corps dont le plus important est l'ac. indazyl-o-benzoïque, que l'on a pu identifier avec celui préparé à partir de l'alcool o-nitrobenzylique. — *C. r.*, **1903**, **137**, 982-984; [7/12*]. (*A. Granger.*)

P. Freundler, *Application de la pyridine à la préparation de quelques dérivés amidés.* L'aut. en faisant agir, en présence de pyridine, soit le chlorure de p-toluyle sur le monobenzyl-o-hydrazotoluène, soit le chlorure de benzyle sur le p-toluyl-o-hydrazotoluène, a obtenu $C^7H^7.Az(CO.C^6H^5).Az(CO.C^7H^7).C^7H^7$. La pyridine a été employée également pour préparer : les benzènesulfanilide, dibenzènesulfanilide, p-toluylbenzanilide, benzoylbenzènesulfanilide, l'isobutyrylacétamide et l'isobutyrylacétanilide. — *C. r.*, **1903**, **137**, 712-714; [2/11*]. (*A. Granger.*)

R.-S. Morrell et **A.-E. Bellars**, *Benzylidèneaniline-acétoacétate d'éthyle.* L'action de la benzylidèneaniline sur l'acétoacétate d'éthyle donne naissance au benzylidèneaniline-acétoacétate d'éthyle ; en sol. de benzène ou de CCl^4, le poids moléc. décroît à mesure que l'on dilue la sol., quand on la chauffe ou quand on la conserve un certain temps. Si aux corps qui produisent ce composé on ajoute de petites quantités d'éthanoate de sodium, on a un mélange des formes β^1 et β^2 du benzylidènediacétoacétate d'éthyle. — *Proc.*, **1903**, **19**, 200 ; 14/11, et *Soc.*, **1903**, 1292-1298 ; Décembre. Cambridge, Gonville and Caius College. (*Ed. Salles.*)

H. Klut, *Sur l'o-dianisylthiodicyano-diamine et sur quelques-uns de ses dérivés.* Lorsqu'on sature par un courant de HCl une solut. bzn. d'*o-anisylthio-urée*, $CH^3O.C^6H^4.AzH.CS.AzH^2$, il se sépare le *chlorhydrate* $C^8H^{10}OAz^2S.HCl$, en crist. F. 158°. Lorsqu'au moyen de PCl^5, ou mieux de thiophosgène (d'après Rathke, *B.*, **11**, 962), ou encore de chlorure de soufre, on provoque le départ de H^2S, cette thio-urée fournit l'*o-dianisylthiodicyano-diamine*, $CH^3O.C^6H^4.AzH.C(:AzH).AzH.CS.AzH.C^6H^4.OCH^3$. Cette base crist. dans un mél. de bzn. et de ligroïne en tablettes F. 80-82° ; fac. sol. dans les solv. org. ; insol. dans H^2O ; à la lumière elle se colore rapidem. en j. foncé. Son *chlorhydrate*, $C^{16}H^{18}O^2Az^4S.HCl$, crist. dans l'alc. en prismes rhombiques F. 232°. Le *picrate* fond à 198°. En chauff. la base pend. 1h. avec 2 parties d'anhydride acét. on forme un dérivé monoacétylé, $CH^3O.C^6H^4.Az(COCH^3).C(:AzH).AzH.CS.AzH.C^6H^4.OCH^3$ crist. dans l'alc. en tabl. rhomb.. F. 205-206°. L'aut. a encore préparé un *nitrite* qui fond à 129°, et qui chauffé avec de l'eau fournit un *nitrosodérivé* en aig. prismatiques j. citron, F. 171-172°. — *B.*, **1903**, **36**, 3322-3325 ; [1/10]. Univ. Bâle. (*G. Laloue.*)

O. Anselmino, *La décomposition des phénylhydrazones* (II). La phénylhydrazone du p-oxybenzaldéhyde fond à 184° en se décomp. lentement ; parmi les prod. de la distill. on n'a pu caract. qu'un peu d'aniline. L'acétylphénylhydrazone du même ald. fond à 182° et se décomp. au-dessus en donnant de l'acétaldéhyde. Enfin, la diacétylphénylhydrazone, F. 148°, se décomp. par dist. sèche en acétanilide et p-cyanophénol acétylé. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 3974-75 ; 12/12, [19/11]. Greifswald, Chem. Inst. (*L.*)

W. Autenrieth et **Jul. Koburger**, *L'action des amines aromatiques sur le disulfochlorure d'éthylène et les dérivés vinylsulfoniques.* Les aut. ont constaté que la plupart des amines aromatiques simples ou substituées dans le noyau réagissent sur le disulfochlorure d'éthylène avec élimination d'une mol. de SO^2 pour donner des dérivés vinylsulfoniques, d'après l'équat. : $Cl.SO^2.CH^2.CH^2.SO^2.Cl + 3RAzH^2 = SO^2 + CH^2{:}CH.SO^2.AzHR + 2RAzH^2.HCl$. Ces comb. ont un caractère acide et se dissolvent dans les alcalis en formant des sels. L'addition de Br à ces dér. donne lieu à 2 réact. : d'une part la form. d'un dibromure ; de l'autre, la scission de la molécule.

Les aut. ont prép. : les trois *vinylsulfone-toluidides* $CH^2{:}CH.SO^2.AzH.C^6H^4.CH^3$, o, F. 64-65° ; m., F. 88° ; p., F. 74° ; le *vinylsulfone-p-phénétidide*, F. 88°, dont le dér. o-nitré fond à 92° et le dér. dibromé à 139°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3626-34 ; 7/11, [20/10]. Freiburg-i-Br., Med. Abt. der Univ. Lab. (*L.*)

William M. Blanchard, *Les chlorures de l'acide parabromoorthosulfobenzoïque et quelques-uns de leurs dérivés.* I. Dans cette partie, l'aut. étudie les chlorures de l'ac. parabromoorthosulfo-

benzoïque; avec le chlorure à plus haut F., AzH^3 donne seulement un produit: le sulfimide parabromobenzoïque; avec le chlorure à bas F., l'ammoniaque donne deux produits: le sulfimide parabromobenzoïque et le parabromoorthocyanobenzènesulfonate d'ammoniaque, la proportion de ce dernier allant en décroissant avec la dilution de l'ammoniaque; elle est de 26 % avec AzH^3 conc., de 15 % avec AzH^3 dil. (1 à 3) et de 6 % (1 à 20). L'aniline donne à froid avec le chlorure à haut F. deux produits: l'anile et l'anilide fusible; avec le chlorure à bas F., elle donne deux produits: l'anilide fusible et l'infusible. Les agents déshydratants convertissent les anilides en un seul dianile. On peut effectuer rapid. la transf. de l'anile soit en aniline infusible, soit en anilide fusible et dianile. D'un autre côté, l'anilide infusible peut être converti rapid. en anile, puis dianile. Le chlorure à haut F. n'est pas changé quand on le chauffe en tube scellé avec du $POCl^3$ à 130°, et il n'y a pas de chlorure décomposé d'une façon appréciable quand on le laisse à l'état fondu pendant plusieurs jours dans un tube scellé. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux publiés par Remsen et quelques-uns de ses élèves sur les chlorures de l'ac. orthosulfobenzoïque, mais ils sont en désaccord avec les résultats de List et Stein. Il semble que ces chlorures sont des substances isomériques et non tautomériques, qu'ils sont distincts. Il y a beaucoup de points en faveur de la structure symétrique pour le chlorure à haut F., et de la structure non symétrique pour le chlorure à bas F.

II. Cette partie est réservée à la description des propriétés des trois ac. obtenus directement ou indirectement des chlorures et à quelques-uns de leurs dérivés. Les ac. parabromoorthocyanobenzènesulfonique et parabromoorthocarbaminesulfonique proviennent du chlorure non symétrique et l'ac. parabromoorthosulfaminebenzoïque provient du chlorure symétrique. Quand l'ac. parabromoorthocyanobenzènesulfonique est bouilli avec HCl, il reste intact; s'il est bouilli avec un léger excès de KOH ou NaOH, il est converti en sel de K ou Na de l'ac. parabromoorthocarbaminesulfonique. Quand le sulfimide parabromobenzoïque est bouilli avec HCl dilué, il est converti en ac. parabromoorthosulfaminebenzoïque; bouilli avec un léger excès de KOH, il est converti en sel de K de l'ac. parabromoorthosulfaminebenzoïque. Quand les sels alcalins de l'ac. parabromoorthocarbaminesulfonique sont bouillis avec des alcalis dilués, ils sont partiellement convertis en sels corresp. de l'ac. parabromoorthosulfobenzoïque. Quand l'ac. parabromoorthosulfaminebenzoïque est bouilli avec HCl dilué, il est converti en sel ac. d'ammonium de l'ac. parabromoorthosulfobenzoïque; bouilli avec un léger excès d'alcali, il n'est pas changé. Quand le sulfimide parabromobenzoïque est chauffé avec le PCl^5 en tube scellé à 150°, la portion principale du produit est le chlorure de parabromoorthocyanosulfone. Si la temp. est élevée à 200°, on obtient du nitrile parabromoorthochlorobenzoïque. — *Am.*, 1903, 30, n° 6, 485-517; Décembre. (*E. Theulier.*)

Eug. Bamberger et **M. Czerkis**, *Sur la façon dont se comportent les trois aminophénols vis-à-vis du réactif de* Caro. L'oxydat. de l'o-aminophénol par l'ac. monopersulfurique fournit de l'o-nitrophénol et d'autres subst. dont la constit. n'a pu être déterminée. Le m-aminophénol donne du m-m-dioxyazoxybenzène, F. 182°, du m-nitrophénol, les 3 et 4-nitro-1:2-pyrocatéchines et de l'acétaldéhyde. Enfin, le p-aminophénol fournit du p-nitrosophénol et du p-nitrophénol. — *J. pr.*, 1903, [2], 68, nos 11-12, 473-80; 21/12. Zurich, Anal. chem. Lab. des eidgen. Polytechnicums. (*L.*)

Eug. Bamberger et **M. Czerkis**, *L'oxydation du meta et du p-nitrophénol par l'acide monopersulfurique*. L'ac. monopersulfurique agit sur le m-nitrophénol: d'une part comme hydroxylant en formant les 3 et 4-nitropyrocatéchines, d'autre part comme oxydant, détruisant le noyau benzénique et formant CO^2 et de l'ac. succinique. Le même ac. agit d'une façon analogue sur le p-nitrophénol en donnant d'une part la 4-nitro-1:2-pyrocatéchine, F. 175°,5-176°,5, de l'autre CO^2 et l'ac. succinique. — *J. pr.*, 1903, [2], 68, nos 11-12, 480-85; 21/12. Zurich, Anal. chem. Lab. des eidgen. Polytechnicums. (*L.*)

Eug. Bamberger et **M. Czerkis**, *Oxydation du phénol avec l'ac. monopersulfurique*. Les prod. princip. de l'oxydation du phénol par l'ac. monopersulfurique sont la pyrocatéchine et la quinhydrone. — *J. pr.*, 1903, [2], 68, nos 11-12, 486; 21/12. Zurich, Anal. chem. Lab. des eidgen. Polytechnicums. (*L.*)

H. Thoms, *Etudes sur les éthers phénoliques*. III: *Sur la constitution de la myristicine*. D'après Semmler (*B.*, 23, 1803), ce corps, qui est un composant de l'essence de noix ou de fleurs de muscade, possède la form. d'un 1-butény1-3:4-méthylène-dioxy-5-méthoxybenzène (form. I). Depuis, Semmler a pensé qu'il convenait de remplacer le groupem. buténylique par un groupem. allylique (manière de voir non encore publiée, mais dont Semmler a fait part à l'auteur). De son côté l'aut. a étudié la myristicine grâce aux rapports de cette dernière avec l'apiol, et il a été amené à confirmer la nouvelle manière de voir de Semmler. Par suite, la myristicine sera représentée par la form. II. La *myristicine*, $C^{11}H^{12}O^3$, sur laq. ont porté les recherches de l'aut., fut préparée par distill. fract.

(I)	(II)	(III)
C^4H^7	$CH^2.CH:CH^2$	$CH=CH.CH^3$
CH^3O — noyau — $O-CH^2$, O	CH^3O — noyau — $O-CH^2$, O	CH^3O — noyau — $O-CH^2$, O

de l'ess. de macis. Elle formait un liq. jaunâtre, D^{19}. = 1,1425 et $Eb.^{15}$ = 149°,5. Par ébull. avec KOH et alcool absolu au b.-m., il y a déplacement d'une double liaison et formation d'isomyristicine (form. III), qui crist. dans l'ac. dilué en prismes incol. F. 44-45°. L'aut. décrit plusieurs dérivés de cette dernière, notamment des dérivés bromés obtenus par ac. de Br en solut. dans l'éth. Enfin, sous l'act. de Na métall. sur l'isomyristicine en solut. alcool., on obt. la *dihydromyristicine*, $C^{11}H^{14}O^3$,

qui est une huile incol., Eb.[17] = 149-150°. — *B.*, 1903, 36, 3446-3451 ; [7/10]. Pharm. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

H. Thoms, *Etudes sur les éthers phénoliques. IV. Sur les éthers phénoliques de l'huile essentielle contenue dans les graines de persil (essence française).* L'essence allemande se prend en masse par le refroidissement, grâce à sa teneur en apiol. L'essence française ne possède pas cette propriété ; elle abandonne quelquefois un léger dépôt, quelquefois elle reste liq. sous l'action du froid. En vue d'expliquer ces différ. l'aut. a soumis l'ess. française à une étude minutieuse; celle-ci constitue un liq. légèrement j. d'odeur agréable, D. = 1,017, $[\alpha]_D^{20} = -5{,}7°$. Afin de la débarrasser des ac., des phénols et des aldéhydes, on l'a agitée tour à tour avec une solut. de Na^2CO^3, une de KOH à 2 °/o et une de bisulfite de soude. Na^2CO^3 a isolé de l'ac. *palmitique*; les deux autres solut. ont retenu des fractions trop petites de l'essence pour qu'on ait pu les identifier. L'essence a ensuite été fractionnée jusqu'à 160° à la pression ordinaire, puis dans un vide de 17mm., enfin dans un vide de 2mm. puis de 1,4mm.. Ce fractionnement n'a pas permis d'isoler complètement les constituants. La 1re fraction était surtout formée de pinène. Dans les autres fractions l'aut. a caractérisé : la *myristicine* en grande quantité et, en proportion beaucoup plus faible, de l'*apiol*. L'aut. va entreprendre des essais en vue d'expliquer pourquoi la variété française du persil ne possède pas la propriété de fixer un deuxième groupem. méthoxylique sur la molécule de myristicine, de façon à produire aussi de l'apiol en plus grande quantité. — *B.*, 1903, 36, 3451-3456; [7/10]. Pharm. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

A. Archetti, *Action chimique de la lumière sur la solution aqueuse d'acide picrique en présence de brome.* (*Notice préliminaire.*) En exposant dans un tube fermé une sol. aqueuse d'ac. picrique et de brome dans le rapport 1 : 5, pendant trois mois, à la lumière solaire, la solut. se décolore, tandis qu'il se sépare une huile jaune. Il se forme probablement de la tétrabromoquinone et de la bromopicrine. — *Boll. Chim. Farm.*, 1903, 42, 673-674 ; Novembre. (*Rossi.*)

C.-W. More, *Formation de phloroglucinol par l'action du malonate d'éthyle sur son dérivé sodé.* Quand le malonate d'éthyle réagit sur son dérivé sodé à 145°, il se forme du phloroglucinol-dicarboxylate d'éthyle et non du phloroglucinoltricarboxylate comme Baeyer croyait l'avoir trouvé. — *Proc.*, 1903, 19, 276; 11/12. (*Ed. Salles.*)

Aug. Klages, *Sur la réduction des éthers phénoliques non saturés par le sodium et l'alcool.* L'aut. a constaté que la réduction des chaînes latérales non sat. dans les dér. benzèniques ne dépend pas seul. de la position de la double liaison en Δ^1 (Semmler, *B.*, 1903, 36, 1034), mais surtout de la nature des radicaux ou restes existant dans la chaîne lat. non sat. ou dans le noyau benzènique. Ainsi, le groupe $C:C(CH^3)^2$, qui existe dans le terpinolène, quoiqu'il renf. une double liaison en Δ^1, n'est pas réductible en éther phénolique ou en styrolène. Le groupe du limonène. $C(CH^3):CH^2$ est réductible facil. dans le styrolène en groupe isopropylique, difficil. dans les éthers phénoliques. Les groupes vinylique et propénylique sont facil. réduits dans les deux cas.

Dans une importante partie expérim., l'aut., en collab. avec A. Eppelsheim, étudie la réduct. des éthers vinylphénoliques; ils sont tous, sans exception, transf. en éthers de l'éthylphénol. L'o-vinylanisol $CH^3O.C^6H^4.CH:CH^2$, Eb. 82°-83° sous 11mm., est réduit en o-éthylanisol, Eb. 186°-188°. Le m-vinylanisol, Eb. 89°-90° sous 14mm., est réduit en m-éthylanisol, Eb. 77°-78° sous 12mm.. Le p-vinylanisol, Eb. 90°-91° sous 13mm., est réduit en p-éthylanisol, Eb. 79°-80° sous 13mm.. Le p-vinylphénétol, $C^2H^5O.C^6H^4.CH:CH^2$, Eb. 108°-110° sous 12mm., est réduit en p-éthylphénétol, Eb. 92°-93° sous 12mm.. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3584-97; 7/11, [12/10]. Heidelberg, Universitätslab. (*L.*)

H. Fournier, *Sur l'aldéhyde ortho-toluique.* On peut facilement avoir ce corps en oxydant l'alcool correspondant par $K^2Cr^2O^7$ et H^2SO^4. Le mél. oxydant est versé dans l'alcool ortho-toluique; on termine la réact. en chauffant 1h. au b.-m. L'aldéhyde est entraîné par un courant de vapeur, dissous dans l'éther et combiné au $NaHSO^3$. On décomp. ensuite cette combinaison par NaOH et l'on enlève à l'éther l'aldéhyde mis en liberté, Eb. 197°. L'hydrazine donne une hydrazone, F. 97°. La semi-carbazone, F. 209°. L'emploi de la semi-carbazide pour caractériser les aldéhydes aromatiques présente des inconvénients ; on peut se servir avantageusement de la benzylphénylhydrazine asymétrique, qui réagit immédiatement à froid en donnant des corps faciles à purifier par une ou deux cristall. dans l'alcool. — *C. r.*, 1903, 137, 716-717 ; [2/11*]. (*A. Granger.*)

M. Rogow, *Sur les dialdéhydes qui prennent naissance par l'action des aldéhydes sur les oxyaldéhydes aromatiques.* (III). *Sur les p- et m- nitrobenzaldiméthyldivanillines.* Par méthylation de la p-nitrobenzaldivanilline, l'aut. a obt. la p-nitrobenzal-diméthyldivanilline, $Az^2O.C^6H^4.CH[C^6H^2(OCH^3)^2(CHO)]^2$, qui peut être consid. comme le prod. de condens. d'une mol. de p-nitrobenzaldéhyde avec 2 mol. de l'éther diméthylique de l'ald. protocatéchique. C'est un corps crist. en prismes microsc., F. 186°-188° en un liq. jaune clair; son tétracétate fond à la même t. On obt. d'une façon analogue la m-nitrobenzal-diméthyldivanilline, F. 181°-183°; sa bis-phénylhydrazone fond à 203°,5-204°,5. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 3975-78; 12/12, [23/10]. Munich. (*L.*)

A.-E. Goldthwaite, *Sur les dérivés substitués du benzhydrol et l'éther bromocyanacétique.* Dans une première partie, l'aut. parle des expériences qu'il a entreprises sur les dibromodiphénylméthanes isomériques dans le but de déterminer la position des deux atomes de brome dans l'anneau benzénique et les quantités relatives des différents isomères produits quand le diphénylméthane est bromé à basse temp. Les dérivés de formule générale $(C^6H^4Br)^2:CHX$ (X = Br, OH, $OCOCH^3$, etc.) furent étudiés à cause de leurs bas points de dissociation ; ils perdent HX à des temp. variant entre 165 et 300°. L'aut. décrit le paradibromodiphénylméthane, le paradibromodiphénylméthyle bromé, la

paradibromobenzophénone, l'orthoparadibromobenzophénone, le paratétrabromotétraphényléthylène, l'acétate de paradibromobenzhydrol, le paradibromobenzhydrol, le paratétrabromotétraphénylméthane, l'éther paradibromobenzhydrol, l'éther éthyl-paradibromobenzhydrol.

Dans une deuxième partie, l'aut. étudie l'éther bromocyanacétique et sa conversion par perte de HBr en éther cyanométhylènecarboxylique dimoléculaire ou trimoléculaire. L'éther bromocyanacétique a été préparé en ajoutant lentement du Br à l'éther cyanacétique. Lorsqu'on le traite en sol. benzénique par du sodium, on obtient environ 60 °/₀ d'éther cyanométhylènecarboxylique polymérisé; on obtient ce dernier également par l'intermédiaire de l'éther cyanacétique sodé, ou de l'éther acéto-acétique sodé et de l'éther malonique sodé, ou encore de l'éther bromocyanacétique et de l'aniline. Il fond à 122°. — *Am.*, 1903, 30, n° 6, 447-470; Décembre. (*E. Theulier.*)

K. Auwers et **G. Keil**, *Sur des cétones cycliques obtenues à partir du chloroforme et des phenols* (IV). Les aut. ont montré dans leur dernier mémoire (*B.*, 36, 1862) la transformat. de la cétone I en l'alcool II, et la facilité avec laquelle on peut à son tour transf. ce dernier en un chlorure de form. $C^8H^{10}Cl^2$. Ils étudient maintenant la constitut. de ce composé qui doit posséder une des deux form. III ou IV. Pour voir laquelle des deux form. convenait le mieux, les aut. ont oxydé avec précaution le chlorure à l'aide de CrO^3 et l'ac. acét. Ils ont ainsi obtenu, avec un bon rendᵗ. l'*ac. 1²:1²-dichloro-p-éthylbenzoïque*, $CHCl^2.CH^2.C^6H^4.COOH$, de la format. duquel la form. IV seule peut rendre compte.

(I) H^3C, $CHCl^2$ — cycle — O
(II) CH^3, $CHCl^2$ — cycle — HO, CH^3
(III) $CHCl^2$ — cycle — $CH^2 - CH^3$
(IV) CH^3 — cycle — $CH^2.CHCl^2$

Les propr. du chlorure correspondent égalem. à un dérivé de cette constitut. et surtout cette constit. permet d'expliquer ce fait qu'en chauffant la comb. avec H^2O à une temp. élevée, il n'y ait pas format. de p-méthylphénylaldéhyde, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, mais bien format. d'un carbure $C^{18}H^{16}$, qui prend naiss. par addit. de 2 mol. d'aldéhyde avec départ de 2 mol. H^2O. On peut représenter cette transf. par le schéma suiv.:

$$CH^3.C^6H^4.CH^2.CHCl^2 \rightarrow CH^3.C^6H^4.CH^2.CHO$$
$$\downarrow$$
$$CH^3.C^6H^4.CH^2.CH.OH \;|\; OCH.CH.C^6H^4.CH^3$$
$$\downarrow$$
$$CH^3.C^6H^4.CH:CH \;|\; OCH.CH.C^6H^4.CH^3 \longrightarrow CH^3.C^6H^3\langle^{CH:CH}_{CH:C.C^6H^4.CH^3}$$

Si bien que la comb. est à désigner sous le nom de β^1-β^3-*méthyl-p-tolylnaphtalène*. Suit la part. expérimentale. — *B.*, 1903, 36, 3902-3911; [9/11]. Chem. Inst. Greifswald. (*G. Laloue.*)

F. Bodroux, *Sur une méthode de synthèse des dérivés dihalogénés symétriques de la benzophénone*. Dans une solut. de bromure de parabromophénylmagnésium on fait passer CO^2 sec. On décompose par HCl étendu et enlève l'ac. parabromobenzoïque par KOH. Le résidu est épuisé par l'alcool bouillant, en présence de noir animal, et l'on obtient des lamelles blanches, F. 171°-172°, de $C^{13}H^8Br^2O$. Corps à fonction cétonique, donnant une oxime, F. 150°, ce qui permet de l'identifier avec la paradibromophénylcétone. En partant du parachlorphénylmagnésium on arrive à $C^{13}H^8Cl^2O$, F. 145°, dont l'oxime fond à 135°; c'est donc le corps chloré correspondant au précédent. Il y a avantage pour avoir un bon rendement à opérer l'action de CO^2 vers 36°. — *C. r.*, 1903, 137, 710-712; [2/11*]. (*A. Granger.*)

S. Ruhemann, *Action de la benzamidine sur les dicétones oléfiniques*. Les m-nitrobenzylidène-β-dicétones peuvent être produites par l'action de la pipéridine sur un mélange sec de l'aldéhyde et de la dicétone. En sol. alc. il se forme la tétracétone saturée.

La benzamidine réagit sur la benzylidènebenzoylacétone à la temp. ordinaire pour former un composé d'addition, F. 132°. On obtient des composés semblables avec la benzamidine et les autres β-dicétones oléfiniques; toutefois la m-nitrobenzylidèneacétylacétone agit différemment, car il se forme la m-nitrophénylphénylméthylpyrimidine. — *Proc.*, 1903, 19, 246-247; 28/11. (*Ed. Salles.*)

Heinrich Wieland, *Sur la formation d'une 1:2-dioxime par fixation de Az^2O^3 sur la double liaison en C*. Les expériences ont porté sur l'*anéthol*. L'aut. ajoute une solut. conc. de AzO^2Na à un mél. d'ac. acét. et d'anéthol, en maintenant la temp. entre 50 et 60°.

(I) CH^3O—cycle—$C(=Az-O)-C(=Az-O)-CH^3$ (les deux O liés : O — O)

(II) CH^3O—cycle—$C(=Az.OH)-C(=Az-OH)-CH^3$ (HO.Az, Az — OH)

Après un court repos, le mélange abandonne des aig. constituées par le *glyoxime-peroxyde* (form. I), et plus tard, après filtration, l'*amphi-dioxime de la méthylanisyl-o-dicétone* (form. II). Ce

prod. crist. dans l'alc. en aig., F. 206° avec décomp. — *B.*, **1903**, **36**, 3020-3023 ; [3/8]. Chem. Lab Akad. Wissensch. Munich. (*G. Laloue.*)

Heinrich Wieland, *La réduction de la benzal-α-nitroacétophénone*. L'aut. étudie une série de réactions d'addition et de décomposit. particulières de cette cétone, $C^6H^5.CH:C(AzO^2).CO.C^6H^5$, qui constitue le premier représentant des nitrocétones non saturées. Il montre notamment que le groupe nitro, en général fac. réductible, peut, dans certaines conditions, n'être réduit qu'après la double liaison. — *B.*, **1903**, **36**, 3015-3020 ; [3/8]. Chem. Lab. Akad. Wissensch. Munich. (*G. Laloue.*)

D. Vorlaender et **M. Hayakawa**, *Sur l'addition d'acides aux cétones non saturées*. L'addition d'ac. aux cétones αβ non sat. donne naissance à deux sortes de prod. : les uns colorés, facil. décomp. par l'eau, les autres incolores et plus stables. Les aut. considèrent que, dans les premiers (produits A), l'ac. EH est simplement ajouté : R.CH(EH) — CH.CO R, tandis que, dans les seconds (prod. B), l'ac. a subi une scission et est plus fort. attaché à la cétone : R.CH(E) — CH(H) — CO.R. En ce qui concerne les cétones de la forme R.CH : CH.CO.CH : CH.R, d'après cette théorie, il doit exister, outre les deux prod. d'addition simple A et B, trois prod. d'addition double : (2A)R.CH(EH) — CH.CO.CH(HE) — CH.R ; (2B)R.CH(E) — CH(H) — CO.CH(H) — CH(E) — R ; (AB)R.CH(EH) — CH.CO.CH(H) — CH(E) — R. Ainsi, dans la form. du bibromhydrate de dibenzalacétone 2 A, il doit se former, comme prod. randoméd., le monobromhydrate A, ce qui a été observé. Les corps B et 2 B ont été égal. préparés, mais on n'a pu encore obt. le corps AB. Par l'act. de l'eau sur un mélange de prod A et B, l'ac. du prod. A est mis en liberté et il peut être séparé analytiquement.

Les aut. décrivent une longue série de prod. qu'ils ont préparés : benzalpinacoline, monobromhydrate B, F. 44° ; monochlorhydrate B, F. 33°-34° ; phorone, bibromhydrate 2 B, F. 19° ; dibenzalacétone, monobromhydrate A, F. 95°-100° ; bibromhydrate 2 A, très instable ; bibromhydrate 2 B, F. 125°-126° ; dianisalacétone, monobromhydrate A, F. 165°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3528-46 ; 7/11, [1/10]. Halle, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

L. Claisen et **L. Haase**, *Transposition de l'O-benzoate d'acétophénone en dibenzoylméthane*. Les aut., en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur l'acétophénone au réfrig. à reflux pend. 10h., ont obt. l'O-benzoate d'acétophénone, $C^6H^5.C(O.CO.C^6H^5):CH^2$, F. 41°. Lorsque la réact. a lieu en présence de pyridine, il se forme un prod. d'add. de ce corps avec une mol. de pyridine en prismes jaunes, F. 110°. L'O-benzoate précéd., dissous dans bzn. et chauffé avec Na, se transf. en dibenzoylméthane $CH^2(CO.C^6H^5)^2$, F. 78°. Le dibenzoylméthane, chauffé lui-même avec le chlorure de benzoyle en prés. de pyridine, fournit un O-benzoate, $C^6H^5.CO.CH:C(O.CO.C^6H^5).C^6H^5$, F. 108-109°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3674-82 ; 7/11, [13/10]. Kiel, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

R.-C.-T. Farmer, *Sels acides d'acides monobasiques*. Les sels d'ac. benzoïques substitués forment des sels contenant une mol. d'acide libre pour une mol. de sel neutre ; l'aut. a étudié les sels de l'ac. benzoïque et de ses dérivés, méthylé, hydroxylé, bromé et nitré. — *Proc.*, **1903**, **19**, 274 ; 11/12. (*Ed. Salles.*)

C. Bertini, *Recherches sur les produits de condensation de l'éther benzoylacétique avec l'aldéhyde benzoïque*. L'*éther benzalbisbenzoylacétique* obtenu par Buchner et Curtius fond à 103°, tandis que Knoevenagel a préparé ce même composé fondant à 95°. L'aut. attribue cette différence à un cas de tautomérie, et ses recherches ont pour but de confirmer son hypothèse. En traitant une sol. bouillante d'éther benzoylacétique dans l'alcool à 50 %, avec l'aldéhyde benzoïque en présence de quelques gouttes de pipéridine, il se sépare peu à peu une substance solide qui, crist. dans l'alcool, fond à 98°. Sa composition et son poids moléc. corresp. à l'*ac. benzalbenzoylacétique*,

$$C^6H^5.CH:C\langle{}^{CO.C^6H^5}_{COOC^2H^5}$$

, déjà obtenu par Perkin. Traité par le brome en sol. dans le sulfure de carbone, il donne un prod. d'addition,

$$C^6H^5.CHBr.CBr\langle{}^{CO.C^6H^5}_{COOC^2H^5}$$

, qui crist. dans l'alcool en aig. brillantes, F. 110°, sol. dans le bzn. et dans la ligroïne. Les eaux-mères de la préparation de l'ac. benzalbenzoylacétique donnent par évapor. un résidu sol. en partie dans NaOH ; la sol. alcaline donne avec HCl une substance qui, crist. du bzn., fond à 95°, et qui est probablement un *éther benzalbisbenzoylacétique*. La partie insol dans NaOH fond entre 100° et 107° ; elle est un mélange de deux *éthers benzalbisbenzoylacétiques* isomères, que l'on peut séparer par de nombreuses cristall. fract. de la ligroïne et du benzène, et qui fondent respectivement à 132° et à 93-94°. Le mélange fondant à 100-107° donne avec le sodium en sol. alcoolique le sel de sodium de l'*ac. deshydrobenzylidène-bisbenzoylacétique*,

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - C = C - COOH \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; O \quad CH.C^6H^5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ C^6H^5 - C = C - COOH \end{array}$$

On obt. l'ac. libre par l'action de HCl sur le sel de sodium ; il crist. de l'alcool aq. en écailles, F. 141° avec décomp. Ses *sels de cuivre* et *d'argent* sont insol. dans l'eau. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 145-152 ; 7/10 ; [5/7]. Pise, Lab. de chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

Eug. Bamberger et **Franz Elger**, *Nouvelle contribution à la connaissance de l'anthranile* (VIII). Les aut., pour confirmer par de nouveaux faits la form. $C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}Az\\|\\CH\end{smallmatrix}\rangle O$ de l'anthranile, ont soumis à l'oxydat. quelques cétones o-aminées de la série bznique. Ainsi l'o-aminoacétophénone $C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}AzH^2\\CO.CH^3\end{smallmatrix}$ est oxydée par l'ac. persulfurique en méthylanthranile, l'o-aminobenzophénone en phénylanthranile. L'anthranilate de méthyle, par contre, est oxydé en o-nitrosobenzoate de méthyle, F. 156°,5-157°,5, et l'ac. anthranilique en ac. o-nitrosobenzoïque, F. 213°. D'autre part, l'o-nitrobenzaldéhyde (ainsi que son diacétal) est réduit par l'amalgame de Na en o-hydroxylaminobenzaldéhyde $C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}AzH.OH\\CHO\end{smallmatrix}$, qui n'a pu être isolé, mais qui se condense immédiat. sous l'action de HCl en anthranile. La réduction de l'o-nitroacétophénone conduit au même corps. Ces deux ordres de faits sont en faveur de la form. ci-dessus pour l'anthranile. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3645-58; 7/11, [22/10]. Zurich, Anal.-chem. Lab. des eidgen. Polytechnicums. (*L.*)

C. Paal et **Georges Zitelmann**, *Action de l'i-cyanate de phényle sur les amino-acides organiques.* On sait que l'i-cyanate de phényle réagit avec les sels alcalins des aminoacides organ. avec format. d'uréido-acides (voy. PAAL et GANSER, *B.*, 28, 3227) et ce d'après l'équat. :

$$C^6H^5.Az:CO + AzH^2.\overset{|}{\underset{|}{C}}.COOH = C^6H^5.AzH.CO.AzH.\overset{|}{\underset{|}{C}}.COONa.$$

Ces comb., qu'on peut mettre en liberté par l'ac. d'act. minéraux, forment des subst. stables cristallisant très bien. Dans ce nouveau travail, les aut. ont fait réagir l'isocyanate de phényle sur l'*l*-asparagine, l'ac. *l*-aspartique, la taurine et la tyrosine, et ils ont constaté que l'ac. phénylcyanoaspartique et la phénylcyanotyrosine se transforment très facilem. en leurs anhydrides (hydantoïnes), tandis que la combinaison avec la taurine résiste très bien à l'action des déshydratants. — *B.*, 1903, 36, 3337-3345; [3/10]. Pharm. Chem. Lab. Univ. Erlangen. (*G. Laloue.*)

Arth. Michael et **V.-L. Leighton**, *Sur la constitution du dibromure de l'acide phénylcinnaménylacrylique.* L'ac. phénylcinnaménylacrylique, traité par Br, fournit un dibromure, F. 175°, pour lequel 2 form. sont possibles : (I) $C^6H^5.CBr(COOH).CH:CH.CHBr.C^6H^5$; (II) $C^6H^5.CH(COOH):CH.CHBr.CHBr.C^6H^5$. Par oxydat. ménagée, le premier de ces corps devrait donner $2C^6H^5.CBr(COOH)^2$, tandis que le second fournirait $C^6H^5.CHBr.CHBr.COOH$ et $C^6H^5.CO.COOH$. Les aut. ont réalisé cette oxydat., après bien des difficultés, en se servant de permanganate en présence d'acétone. Ils ont obt., avec de l'ac. benzoïque, du dibromure d'ac. cinnamique et de l'ac. benzoylformique, ce qui confirme la form. (II). Les aut. montrent ensuite comment on peut expliquer la form. de diphényldihydrofurane par condens. du dibromure. — *J. pr.*, 1903, [2], 68, nos 11-12, 521-34; 21/12. Tufts College, Chem. Lab. (*L.*)

Paul Sabatier et **J.-B. Senderens**, *Préparation directe du cyclohexanol et de la cyclohexanone à partir du phénol.* Quand on dirige un mél. de vapeurs de phénol et de H en excès sur Ni réduit, chauffé à 215-230°, il se forme du cyclohexanol, qui se dissocie en majeure partie et fournit de la cyclohexanone. En faisant passer la vapeur du mél. sans H sur Cu réduit, chauffé à 330°, la cétone n'est pas modifiée, tandis que l'alcool est transformé en cétone avec dégagement de H. La cyclohexanone obtenue est pure, Eb. 155°,5. En entraînant les vapeurs du mél. précédent avec H sur Ni réduit, à 140-150°, il y a hydrogénation de la cétone et l'on n'obtient que du cyclohexanol, Eb. 81°. — *C. r.*, 1903, 137, 1025-1027; [14/12*]. Toulouse, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

G. Komppa et **T. Hirn**, *Synthèse d'une combinaison bicyclique.* Les aut. ont prép. l'ac. homoisophtalique par saponif. du cyanure de m-cyanobenzyle; il fond à 184-185°. Traité par l'amalgame de Na, il donne un ac. tétrahydrogéné, qui est soumis à l'act. de HBr, puis de nouveau de l'amalgame de Na. On obt. ainsi l'ac. hexahydrobromoisophtalique (I), F. 158°. Sa semicarbazone, traitée par H^2SO^4 et distillée à la vap. d'eau, se condense en donnant une comb. bicyclique, le cétobicyclo-1 : 2 : 3-octane (II), F. 157-158°, présentant une homologie avec le camphre (III).

```
        CH.COOH
   H²C /       \ CH²                 CH² — CH — CH²        CH² — CH —— CH²
      |         |             →      |     |     |          |     |       |
   H²C \       / CH.CH².COOH         CH²   CH²   |          |   C(CH³)²   |
          CH²                        |     |     |          |     |       |
                                     CH² — CH — CO          CH² — C(CH³)—CO
          (I)                              (II)                  (III)
```

— *B.*, 1903, 36, n° 14, 3610-12; 7/11, [13/10]. Helsingfors, Lab. des Polytechnicums. (*L.*)

L. Balbiano et **V. Paolini**, *Réactions de l'acétate mercurique avec les terpènes et les combinaisons qui renferment le groupe C^3H^5* (II). Ce mém. paraîtra égal. dans les *Rendiconti R. Acad. dei Lincei.* — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3575-84; 7/11, [1/10]. Rome, Chem.-pharm. Univ. Inst. (*L.*)

G.-C. Henderson, **T. Gray** et **Ewing Smith**, *Contribution à la chimie du pinène. Action sur le terpène du chlorure de chromyle.* On traite par l'eau le corps obtenu par l'action du chlorure de chromyle sur le pinène; l'huile ainsi produite est distillée dans un courant de vapeur d'eau. On en retire trois substances : un aldéhyde saturé $C^{10}H^{16}O$, une cétone non saturée $C^{10}H^{14}O$, et un

produit d'oxydation du pinène chloruré, dont la faible quantité obtenue n'a permis qu'une analyse approximative. — *Soc.*, **1903**, **83**, 1399-1405; Décembre, Glasgow and West of Scotland Technical College. (*Ed. Salles.*)

A. Peratoner et **A. Tamburello**, *Identité de l'acide larixinique de* STENHOUSE *et du maltol.* Les aut. montrent l'identité du prod. de STENHOUSE, $C^{10}H^{10}O^{5}$ (*A.*, **123**, 191), et du *maltol.*, $C^{6}H^{6}O^{3}$, préparé par BRAND (*B.*, **27**, 806) et par KILIANI (*B.*, **27**, 3115). Le maltol se forme en grillant le malt. Les aut. sont arrivés à préparer l'ac. larixinique d'une faç. analogue. On chauffe pendant 24h. au b.-m. 2kg. d'écorce de pin avec 4 fois son poids d'eau. La solut. est ensuite agitée à plusieurs reprises avec du chlf. dont on peut retirer l'ac. larixinique par un traitement convenable. Pur, cet ac. fond à 159° (STENHOUSE indiquait 153°). Les propr. de ce corps sont absolument les mêmes que celles du maltol. Les petites différences qui résulteraient de la descript. que STENHOUSE a donnée n'existent même pas en réalité. — *B.*, **1903**, **36**, 3407-3409; [1/10]. Chem. Inst. Univ. Palerme. (*G. Laloue.*)

G. Errera, *Action de l'hydroxylamine sur le méthénylbisdicétohydrindène.* Lorsque l'on chauffe au b.-m. le méthénylbisdicétohydrindène avec un excès de KOH aq. et de chlorhydrate d'hydroxylamine, et qu'après 1h. on acidifie le produit de la réaction, il se forme un ppté qui crist. de l'eau bouillante en aig. incolores, F. 225° avec décomposition, et est formé par la *dioxime du dicétohydrindène*, déjà obtenu par WISLICENUS et KOETZLE :

$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.CH:C\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H^4 + 9KOH + 4AzH^3OH.Cl = 2C^6H^4\langle{}^{C(AzOK)}_{C(AzOK)}\rangle CH^2 + HCOOK + 4KCl + 11H^2O$$

Si, au contraire, on acidifie aussitôt que la cétone est dissoute, il se forme, avec le composé précédent, une nouvelle substance, l'*oxyamidométhylène-dicétohydrindène* :

$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.CH:C\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H^4 + 6KOH + 3AzH^3OH.Cl =$$
$$C^6H^4\langle{}^{C(AzOK)}_{C(AzOK)}\rangle CH^2 + C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C:CH.AzHOK + 3KCl + 8H^2O$$

On sépare les deux substances en faisant bouillir le mélange avec l'ammoniaque; l'oxyamidométhylène-dicétohydrindène reste en solution; on le ppte par HCl et on le crist. de l'alcool. Il forme des aig. orangées, F. vers 250° (chauffé rapid.) avec déc.; peu sol. dans l'eau et dans le benzène, sol. dans l'alcool; avec les alcalis, il forme des sels rouges. Il ne donne pas de dér. benzoylé.

Lorsque l'on ajoute à une sol. saturée de chlorhydrate d'hydroxylamine du sodium en sol. dans l'alcool, et ensuite le méthénylbisdicétohydrindène, il se sépare une substance en écailles brillantes, tandis que la sol. contient les deux produits précédents. La nouvelle substance est *l'anhydride de la monoxime du méthénylbisdicétohydrindène :*

$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{C}\rangle C=CH.C\langle{}^{CO}_{C}\rangle C^6H^4 \quad (C{=}Az{-}{-}{-}O{-}C)$$

C'est une substance neutre, insol. dans l'eau, sol. dans l'ac. acétique duquel elle se sépare en aig. rouges orangées, F. 303° avec déc. En laissant cette substance longtemps en contact avec la liqueur-mère, elle se transforme dans sa *dioxime* :

$$C^6H^4\langle{}^{C(AzOH)}_{C}\rangle C=CH-C\langle{}^{C(AzOH)}_{C}\rangle C^6H^4 \quad (C{=}Az{-}{-}{-}O{-}C)$$

qui forme une poudre jaune, F. 312° avec déc., peu sol. dans les dissolvants neutres, sol. dans les alcalis. Elle donne un *dérivé dibenzoylé* $C^{19}H^{9}OAz(AzOCOC^{6}H^{5})^{2}$ qui cristallise de la pyridine en aig. rouges orangées, F. 280° avec déc.

L'aut. a préparé aussi un composé analogue, le *dér. dibenzoylé de la dioxime de l'α-diphénylène-pyridine-dicétone*,

$$C^6H^4\langle{}^{C(AzO.COC^6H^5)}_{C}\rangle C=CH-C\langle{}^{C(AzO.COC^6H^5)}_{C}\rangle C^6H^4 \quad (C{=}Az{-}C)$$

Il crist. de la pyridine en aig. jaunes, F. 250° avec déc. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 152-160; 7/10: [26/6]. Messine, Lab. de chim. gén. de l'Univ. (*Rossi.*)

R. Fosse, *Copulation des sels de dinaphtopyryle avec les phénols.* Par l'action du chlorure de dinaphtopyryle sur le phénol sodé, on obtient le phénylol-dinaphtopyrane : $OH.C^6H^4.CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$, F. 207°. On peut produire ce corps synthétiquement en faisant agir 1mol. d'aldéhyde p-oxybenzoïque et 2mol. de naphtol β en solut. acét. en présence de HCl. Le bromure de dinaphtopyryle et le gaïacol sodé donnent le gaïacol-dinaphtopyrane : $(HO)(CH^3O)C^6H^3.CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$, F. 210°. Le chlorure de dinaphtopyryle et le naphtol-β ont fourni le naphtylol-dinaphtopyrane : $OH.C^{10}H^6.CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$, F. 273°. — *C. r.*, **1903**, **137**, 858-860; [23/11*]. (*A. Granger.*)

Karl Dziewonski, *Sur le décacyclène (trinaphtylène-benzène), un nouveau carbure aromatique à poids moléculaire élevé, et sur le dinaphtylène-thiophène, un thiodérivé rouge* (II). (Voyez aussi *B.*, 36, 962.) L'aut. étudie l'action du Br et de AzO^3H sur les carbures ci-dessus. Par oxydation, les dérivés bromés ou nitrés ainsi obtenus fournissent des prod. de substitut. de l'ac. naphtalique qui ont été identifiés avec ceux récemment décrits par GRAEBE (*A.*, 327, 77). La partie expérimentale a été faite en commun avec P. BACHMANN et DOTTA; on y trouvera la descript. d'un grand nb. de dérivés bromés et nitrés du dinaphtylène-thiophène. — *B.*, 1903, 36, 3768-3774; [19/10]. II Chem. Univ. Lab. Freiburg (Suisse). (*G. Laloue.*)

Roland Scholl, *Recherches sur l'indanthrène et sur le flavanthrène* (I). (1re *Communicat. sur l'indanthrène.*) René BOHN (à la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK) a montré que, lorsqu'on chauffe à 200-300° de la β-amidoanthraquinone avec de la potasse, il se forme le sel de K d'un hydrodérivé bleu, qui, par dissolut. dans H^2O et en présence de l'air, donne une mat. colorante bleue, l'*indanthrène*. Dans le brevet (129.845), l'indanthrène est décrit comme une *dihydroanthraquinonazine* (form. I). Jusqu'ici, cependant, on avait constaté que les comb. dihydrophénazinées sont peu stables et tendent à se convertir en phénazines; or l'indanthrène est d'une stabilité extraordinaire et même son produit d'oxydation, l'anthraquinonazine (form. II), tend, par autoréduction, à régénérer l'indanthrène. De plus, on ne s'est pas encore expliqué pourquoi l'anthraquinonazine possède une colorat. vert jaune, c'est-à-dire plus claire que son leucodérivé l'indanthrène. C'est en vue d'élucider ces questions que l'aut. a entrepris l'étude de l'indanthrène et celle du flavanthrène qui se forme simultanément.

(I) (II)

1° *Constitution de l'indanthrène.* D'après KAUFLER (*B.*, 36, 930), l'indanthrène aurait la composit. $C^{28}H^{12}O^4Az^2$ et la constitution de l'anthraquinonazine (form. II). L'aut. montre l'inexactitude de cette conception. En effet, la base vert j. obtenue par oxydation de l'indanthrène possède les propriétés caractérist. des azines. Tout comme la phénazine, $C^{12}H^{18}Az^2$, est réduite, en l'absence d'acide, en dihydrophénazine, $C^{12}H^{10}Az^2$, et en présence d'ac., en un prod. intermédiaire, $C^{24}H^{18}Az^4$, qui peut être comparé à la quinhydrone ("phénazhydrine"), la base vert-j. elle aussi redonne, par réduction neutre l'indanthrène, par un réducteur acide une azhydrine de composit. $C^{56}H^{26}O^8Az^4$. — De plus, cette même base vert j. donne avec AzH^3 de *l'amido-indanthrène* (III), et avec les alcalis de l'oxyindanthrène.

(III) (IV) (V)

Ce fait est à rapprocher de celui que le *chlorure de phénylphénazonium* (form. IV) par addition de AzH^3 se transf. en *dihydroaposafranine* (V) et par action des alcalis fournit la dihydroaposafranone. D'une façon analogue encore, il y a format. de *monochloroindanthrène* et de *monobromoindanthrène* sous l'action des ac. forts. Le prod. d'oxydation j. de l'indanthrène possède donc bien la formule azinique $C^{28}H^{12}O^4Az^2$ et par suite l'indanthrène possède celle d'une dihydroazine. La façon dont s'opère la réduct. de la mat. colorante montre que ce corps renferme deux groupem. anthraquinoniques reliés par les Az aziniques. Lorsqu'on réduit l'indanthrène au moyen de HI et P, il peut se former trois produits différ. suivant la temp. à laquelle on opère. Entre 110 et 115° on a une comb. r. $C^{28}H^{16}O^2Az^2$; entre 150 et 160° une comb. brune $C^{28}H^{18}O^2Az^2$; enfin, entre 210 et 220° il se forme une comb. br. j. $C^{28}H^{16}Az^2$ qu'on peut obt. en aig. par sublimat. Les deux premières de ces comb. possèdent les propr. de pseudo-acides et corresp. par suite à l'anthranone; de plus, étant donné que la seconde, par oxydation, peut redonner la 1re, il faut les considérer : l'une comme l'*anthranonazine* (VI), l'autre comme l'*Az-dihydroanthranonazine* (VII).

(VI) (VII)

Enfin le 3e prod. de réduct., la comb. $C^{28}H^{16}Az^{2}$, constitue l'anthracène de la série indanthrénique, c.-à-d. la *1:2:2':1'-anthrazine* (VIII). Ce dernier dérivé peut redonner l'indanthrène : pour cela on l'oxyde en anthraquinonazine et l'on réduit cette dernière.

2° *Constitution et stabilité de l'indanthrène.* Il est curieux de remarquer que les H des groupem. imidés, très stables dans l'indanthrène, ne le sont plus dans la Az-dihydroanthranonazine (VII)

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ CH\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}Az\\ \\ Az\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ CH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$$

(VIII)

L'aut. examine la ténacité de ces H chez l'indanthrène et y voit la cause de l'indifférence de ce corps vis-à-vis les agents d'acylation.

3° *Constitution et couleur de l'indanthrène.* Cette étude amène l'aut. à formuler la règle suivante : Lorsque des chromogènes contenant plus d'un chromophore sont réduits de telle sorte qu'une partie des chromophores reste intacte, l'obtention d'une couleur plus foncée peut en être la conséquence. — *B.*, 1903, 36, 3410-3426; [5/10]. Techn. Hochsch., Karlsruhe. (*G. Laloue.*)

Roland Scholl et **Hans Berblinger**, *Recherches sur l'indanthrène et sur le flavanthrène* (II). (*IIe communicat. sur l'indanthrène*). Dans ce mémoire les aut. étudient : 1° La préparation et les propriétés de l'indanthrène (voyez brevets 129.845 à 848, 135.407 et 408 de la Badische Anilin und Sodafabrik) ; 2° L'oxydation de l'indanthrène en *1:2:2':1'-anthraquinonazhydrine*, $C^{28}H^{14}O^{4}Az^{4}$ (au moyen du $Cr^2O^7K^2$ et de SO^4H^2 conc.) et les prod. qui s'y rattachent ; enfin 3° la réduction de l'indanthrène (*Az-dihydroanthranonazine*, $C^{28}H^{18}O^{2}Az^{2}$), en chauffant 2gr. d'indanthrène avec 30gr. HI (D = 1,7) et 0,43gr. de P rouge pend. 10h. à 150-160°. — *B.*, 1903, 36, 3427-3445 ; [5/10]. Techn. Hochsch. Karlsruhe. (*G. Laloue.*)

E. Wedekind, *Sur la constitution de quelques dérivés de la santonine ; réponse à* L. Francesconi (*B.*, 36, 2667). L'aut. se défend de n'avoir jamais cité les chimistes italiens et renvoie pour prouver le contraire à une monographie sur « le groupe de la santonine » publiée par lui dans la *Sammlung chem. und chem. techn. Vorträge*, 8, n° 9. Pour ce qui est de la *réduction de la santonine* au moyen de $SnCl^2$ et HCl, l'aut. y reviendra et ne partage pas, provisoirement, la façon de voir de Francesconi. — *B.*, 1903, 36, 3461-3464 : [5/10]. Lab. Univ. Tübingen. (*G. Laloue.*)

A. Windaus, *Sur la cholestérine.* L'aut. a déjà montré (*Thèse*, Fribourg, 1903) que, par act. de AzO^3H fumant sur la cholestérine, il se forme une comb. cristall. $C^{27}H^{42}O^{6}Az^{2}$ qui peut être elle-même réduite au moyen de la poudre de Zn ; elle abandonne dans ces condit. la totalité de son Az sous forme de AzH^3 et se transf. en une cétone. L'aut. a constaté que la form. $C^{27}H^{44}O^{3}$, attribuée jusqu'ici à cette dernière, est inexacte et doit être remplacée par $C^{27}H^{44}O^{2} + H^2O$; pour cette raison, il convient de remplacer aussi le nom de *oxy-cholestanonol* par celui de *cholestanonol*. Cette cétone contient encore le groupem. OH secondaire de la cholestérine et ne se distingue de sa substance mère que par ce fait que le groupem. non saturé — CH : C — s'est transformé en CO.CH. Le cholestanonol, oxydé avec ménagement à l'aide de CrO^3, donne une comb. $C^{27}H^{42}O^{2}$ qui est une dicétone et qui prendra donc le nom de *cholestanedione*. L'act. plus énergique de CrO^3 conduit à un ac. $C^{27}H^{42}O^{5}$ qui fut caractérisé comme étant un ac. monocétodicarbonique. — Le *cholestanonol* crist. dans l'alc. F. 142-143° ; fac. sol. dans les solv. org. sauf dans l'éth. de pétr. ; sa comb. formylée a pour F. 104-105° ; la benzoylée 173°. Le cholestanonol, traité à 70° pend. 15' avec le mél. chromique de Kiliani, donne la *cholestane-dione* qui crist. dans l'alc. en aig. F. 169° ; peu sol. Enfin l'*acide* $C^{27}H^{42}O^{5}$ se forme lorsqu'on prol. l'act. de CrO^3 pendant 1h. 1/2 ; paillettes dans l'ac. acétique ; F. 217-219° avec décomp. — *B.*, 1903, 36, 3752-3758 ; [6/11]. Med. Abt. d. Univ. Lab. Freiburg i. B. (*G. Laloue.*)

J. Herzig et **J. Pollak**, *Obtention de la brésiline au moyen de la brésiléine.* La grande objection à la form. quinoïde de la brésiléine, c'est l'impossibilité où l'on s'est trouvé jusqu'à présent de la réduire en brésiline. Or, les aut., par acétylation réductrice de la brésiléine, ont obt., à côté de la triacétylbrésiléine, un corps F. 140° qu'ils sont parvenus à identifier avec l'acétylbrésiline. Ce résultat apporte un puissant appui à la form. quinoïde. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 3951-53 ; 12/12, [10/11]. Vienne, I. Chem. Univ. Lab. (*L.*)

G. Chavanne, *Sur les éthers de l'acide pyromucique.* Les éthers méthylique et éthylique de cet ac. ne peuvent s'obtenir suivant les méthodes habituelles ; il faut employer comme moyen d'alkylation les sulfates diméthylique ou diéthylique. On met en présence, au sein de l'alcool méthylique, 1 mol. d'ac. isopyromucique dissous dans cet alcool et 1 mol. de méthylate de Na. Ensuite, on ajoute en une fois 1 mol. de sulfate diméthylique. On termine la réact. au b.-m., distille la plus grande partie de l'alcool et l'on ppte le méthylsulfate par l'éther ; on essore et chasse le dissolvant par dist. Le résidu se concrète par refroid. ; on le purifie par dist. sous press. réduite ou cristall. dans l'éther abs. L'éther méthylique est incolore, F. 60°. On prépare de même l'éther éthylique, F. 52°. L'isopyromucate de benzyle forme des cristaux réfringents, F. 71°. La stabilité de ces éthers vis-à-vis de H^2O et des ac. dilués les rapproche plutôt des éthers de phénols que des éthers-sels. — *C. r.*, 1903, 137, 992-993 ; [7/12*]. (*A. Granger.*)

R. Stoermer, *Sur les coumarones phénylées* (*XVe comm. sur la coumarone*). Les essais ci-dessous ont été faits en collab. avec M. Reuter. La 1-phénylcoumarone $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\ CH\end{matrix}\right\rangle C.C^6H^5$ n'a

pu être obt. par condens. de l'éther benzylique de l'ald. salicylique, mais on la prép. assez facil. par l'act. de l'ac. phénylchloracétique sur l'ald. salicylique en présence de NaOH à 195°; tablettes argentées, F. 120-121°; elle est réduite par Na en prés. d'alcool en 1-phénylhydrocoumarone (1-phénylcoumarane), F. 32°. On obt. ce même corps par l'act. du Na sur l'éther benzylique de l'ald. salicylique. En poursuivant la réduct. on arrive à l'o-oxydibenzyle, F. 83°,5, $OH.C^6H^4.CH^2.CH^2.C^6H^5$.

$POCl^3$ réagit en tube scellé sur la lactone de l'ac. o-oxydiphénylacétique pour former la 1-chloro-2-phénylcoumarone $C^6H^4\langle{}^{-O-}_{C(C^6H^5)}\rangle CCl$, Eb. 179° sous 13mm. La réduct. de cette dernière par Na ne donne pas la 2-phénylcoumarone, mais la 2-phénylhydrocoumarone (2-phénylcoumarane), F. 38°,5. Celui-ci est réduit par HI à l'ébull. avec form. d'oxydiphényléthane, F. 63°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 3979-86; 12/12, [12/11]. Rostock, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

R. Stoermer et **O. Hippe**, *Synthèses, transpositions et dédoublements des coumarones et coumaranes phénylés (XVIe commun. sur la coumarone)*. Les aut. sont parvenus à réaliser comme suit la synthèse de la 2-phénylcoumarone. La 2-phénylhydrocoumarone est décomp. par KOH alcool. avec form. d'o-oxydiphényléthylène $OH.C^6H^4.C(C^6H^5):CH^2$, huile incol., Eb. 167° sous 13mm. (son dér. méthylé, l'o-anisyl-phényléthylène, F. 35°, est identique avec le prod. de synthèse); son dér. acétylé fournit un dibromure $CH^3.CO.O.C^6H^4.CBr(C^6H^5).CH^2Br$, F. 83°. Celui-ci, traité par l'éthylate de Na en sol. alcool., est transf. en 2-éthoxy-2-phénylcoumarane, $C^6H^4\langle{}^{O}\rangle C(C^6H^5)(OC^2H^5)\rangle CH^2$, F. 88-89°, qui se décomp. par fusion avec élimin. d'alcool et form. de 2-phénylcoumarone, huile incol., D = 1,1449 à 19°, Eb. 177-178° sous 15mm., crist. en un solide dimorphe, F. 12-13° et F. 42°.

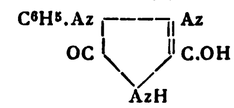
Au cours de ces rech. les aut. ont fait diverses remarques: l'o-oxydiphényléthylène est extrait de ses sol. alcalines conç. par l'éther, à l'inverse de la plupart des phénols. Le 2-phénylcoumarane, traité par HI, se dédouble en phénol et diiodure de styrolène; ce dernier, par perte de HI, se cond. en phénylnaphtalène. De même, l'o-oxydiphényléthylène, traité par HI, se dédouble en phénol et styrol. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 3992-4013; 12/12, [12/11]. Rostock, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

H. Pauly et **A. Hültenschmidt**, *Sur les acides pyrrolidine-β-carboniques. (Ve commun. sur la pyrroline et les dérivés de la pyrroline à partir de la triacétonamine; voyez aussi B., 34, 2289.)* Décomposition par la chaleur des ac. pyrrolidine-β-carboniques. — *B.*, **1903**, **36**, 3351-3370; [1/10]. Lab. Univ. Bonn. (*G. Laloue.*)

H. Pauly et **A. Hültenschmidt**, *Contribution à la connaissance de l'acide tétraméthylpyrroline-β-carbonique.* — *B.*, **1903**, **36**, 3370-3371; [1/10]. Lab. Univ. Bonn. (*G. Laloue.*)

Ch. Moureu et **M. Brachin**, *Sur les acétones acétyléniques. Nouvelle méthode de synthèse des isoxazols.* En faisant agir les acétones acétyléniques: acétylphénylacétylène, propionylphénylacétylène, butyrylphénylacétylène, benzoylphénylacétylène, anisoylphénylacétylène sur l'hydroxylamine, on a obtenu, avec rendements quantitatifs, les: 3-méthyl-5-phénylisoxazol $O.AzC^3H(CH^3)(C^6H^5)$ F. 68°, Eb. 19mm. 151-152°; 3-éthyl-5-phénylisoxazol $O.AzC^3H(C^2H^5)(C^6H^5)$, F. — 2°, $D_0^{18} = 1{,}0766$, Eb. 18mm. 157-158°; 3-propyl-5-phénylisoxazol $O.Az\,C^3H(C^3H^7)(C^6H^5)$, F. + 5 à + 10°, $D_0^{18} = 1{,}0536$, Eb. 18mm. 168-169°; 3:5-diphénylisoxazol, $O.Az.C^3H(C^6H^5)^2$, F. 140-146°; 3-anisyl-5-phénylisoxazol, $O.AzC^3H(C^6H^4.OCH^3)(C^6H^5)$, F. 128-129°. On opère en chauffant à reflux une solut. hydroalcoolique mixte d'acétone et de chlorhydrate d'hydroxylamine additionnée d'acétate de Na. — *C. r.*, **1903**, **137**, 795-797; [16/11*]. (*A. Granger.*)

S.-F. Acree, *Sur la constitution du phénylurazol. II. Réactions au moyen du diazométhane.* Mémoire faisant suite à celui publié dans les *B.*, **35**, 554. L'aut. décrit un nombre très considérable



de dérivés dont les propriétés et les modes de format. cadrent toujours avec la form. de constitut. du phénylurazol figurée ci-contre. Nous ne pouvons résumer ici ce long mémoire. — *B.*, **1903**, **36**, 3139-3154; [1/7]. Univ. of. Utah, Salt Lake City. (*G. Laloue.*)

L. Wolff et **A.-A. Hall**, *Sur les diazoanhydrides et le 1-amido-1:2:3-triazol.* Les aut., en diazotant l'éther amidobenzoylacétique, ont obt. le diazoanhydride $C^2H^5CO^2.C:C(C^6H^5)\rangle O$ / $Az:Az$, sous forme d'une huile jaune clair; traitée par le chlorhydrate de semicarbazide en sol. alcool., elle donne l'éther de l'ac. 1-carbamide-5-phényltriazol-4-carbonique $COOH.C:C(C^6H^5)\rangle Az.AzH.CO.AzH^2$ / $Az:Az$, F. 208°. Avec l'éther amidoacétacétique, on arrive au dér. méthylé corresp., dont la combin. benzylidénique, décomp. par HCl, fourn. l'ac. 1-amido-5-méthyltriazol-4-carbonique $COOH.C:C(CH^3)\rangle Az.AzH^2$ / $Az—Az$

crist. incol., F. 190° avec décomp. La combin. benzylidénique précéd. perd CO^2 par chauffage à 200° ; le prod., décomp. par HCl, donne le 1-amido-5-méthyltriazol $\begin{matrix} CH:C(CH^3) \\ | \\ Az{=\!=}Az \end{matrix} > Az.AzH^2$, F. 70°. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3612-18; 7/11, [15/10]. Iéna. (*L.*)

O. Fischer et **W. Hess**, *Sur les benzimidazols.* Les aut. ont constaté que les prod. de subst. monohalogénés des benzimidazolols Az-dialkylés ne sont pas plus facil. dédoublés par les alcalis que les dér. non halogénés ; par contre, les dér. nitrés sont très facil. dédoublés.

Le m-nitrobenzimidazol, $AzO^2.C^6H^3 < \begin{matrix} AzH \\ AzH \end{matrix} > CH^2$, traité par CH^3I en tube scellé, fournit un mél. d'iodométhylate de m-nitro-Az-méthylbenzimidazol, F. 259°, et d'un periodure de celui-ci. Le premier, dissous dans l'eau chaude et traité par NaOH, fournit le nitro-Az-diméthylbenzimidazolol, $AzO^2.C^6H^3 < \begin{matrix} Az(CH^3) \\ Az(CH^3) \end{matrix} > CH.OH$, F. 128°. Celui-ci se dédouble facil. par les alcalis bouillants en ac. formique et m-nitro-Az-Az'-diméthyl-o-phénylènediamine, F. 172°. Cette dernière, chauffée avec de l'ac. et de l'anhydride acétique, se condense à nouveau en donnant le m-nitro-Az-Az'-diméthyl-μ-méthylbenzimidazolol, F. 175°.

Le nitrotolimidazol, prép. par nitration du tolimidazol, fond à 241°. Traité par CH^3I, il fournit un iodométhylate, F. 238°; celui-ci, sous l'act. de NaOH à froid, donne le nitro-Az-Az'-diméthyltolimidazolol, aig. jaunes, F. 150° avec décomp. ; hydrolysé par NaOH à chaud, ce dernier se dédouble en ac. formique et nitro-Az-Az'-diméthyltoluylènediamine, F. 194°.

Enfin, le nitroxylimidazol, F. 268°, fournit par les mêmes réact. un iodométhylate, F. 214°, et un carbinol, F. 163°, qui ne se dédouble plus que très difficil. en donnant de la nitro-Az-Az'-diméthylxylylène-urée, F. 132°. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 3967-74; 12/12, [19/11]. Erlangen, Chem. Lab. der. Univ. (*L.*)

Tannerie et travail du cuir

W. Fahrion, *Théorie de la formation du cuir.* Dans cet important travail, contenant de très nombreuses indications bibliographiques (plus de cent), l'aut. examine les différentes hypothèses faites sur la constitution chimique du cuir et le mode d'action des substances minérales ou organiques proposées pour la transformation de la peau en cuir. La conclusion est celle-ci : le tannage est un processus chimique. Le cuir est un sel dans lequel la peau joue à la fois le rôle de base et celui d'acide. Tout tannage bien compris doit être accompagné d'une oxydation des fibres animales; s'il n'en est pas ainsi, on n'obtient qu'un cuir défectueux, ne résistant pas à l'action de l'eau. — *Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 665-680; 14/7, et 697-704; 21/7. (*E. Campagne.*)

J.-G. Parker et **F.-A. Blockey**, *Pouvoir tannant relatif de différentes variétés de myrabolans.* Les aut. ont soumis à différents essais 11 variétés de myrabolans du commerce et y ont trouvé, pour 12 °/₀ d'eau, 27,3 — 38,4 °/₀ de matières tannantes, 9,5 — 16,1 °/₀ de matières non tannantes et 33,5 — 47,0 °/₀ de matières insol. Les variétés foncées, considérées comme inférieures et coûtant, partant, moins, sont, la plupart du temps, meilleures que les prod. clairs d'un prix élevé. Les myrabolans de Rhimbley sont les plus riches en matières tannantes et fournissent le meilleur cuir. Les variétés de Jubblepore et de Vingorlas prod. la plus grande quantité d'ac. ellagique. — *J. Soc. Ch. Ind*, 1903, 22, 1181-84; 16/11, [23/10*]. Nottingham. (*Willenz.*)

J.-G. Parker et **F. Leech**, *Pouvoir tannant relatif de valonées de Grèce et de Smyrne et comparaison entre la valeur de leurs cupules et de leurs écailles.* Il résulte des rech. des aut. que, contrairement à l'opinion généralement admise, les cupules ont un pouvoir tannant plus grand que les écailles. — *J. Soc. Ch. Ind.*, 1903, 22, 1184-86; 16/11 [23/10*]. Nottingham (*Willenz.*)

E. Nihoul et **L. Van de Putte**, *Note sur les transformations qui se produisent dans les infusions de matières tannantes.* Les aut. tirent de leurs essais les conclusions suivantes : la dilution des infusions destinées à l'analyse est pernicieuse au point de vue de l'exactitude des résultats, l'extrait total et l'extrait organique étant inférieurs pour les solutions diluées. Les pertes en extrait organique affectent surtout le tanin. La durée de la filtration de l'infusion tannique intervient très probablement aussi dans les pertes en tanin. Les pptés que l'on obtient parfois dans les infusions, quand on opère suivant les règles de l'Association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs, pptés qui se sont dissous à ch. et qui se repptent à fr., restent en solution quand on augmente la quantité de dissolvant. Il est nécessaire de soumettre immédiatement à l'analyse les infusions tanniques, si l'on veut éviter des erreurs dans la détermination du tanin. — *Bl. Assoc. belge Chim.*, 1903, 17, 390-98; Novembre-Décembre. [12/11*]. Liège. (*Willenz.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

Hermann Decker, *Pour la pratique de la détermination des groupements alkylés.* Modification ingénieuse apportée à la construction de l'appareil de Zeisel, qui d'après l'aut. ne comporte plus que 2 bouchons, et à la rigueur même, seulement un. On comprendra fac. le fonctionnement du nouvel appareil par le seul examen de la figure reproduite dans l'original. Kaehler et Martini, de Berlin, sont les constructeurs de ce nouvel appareil. — *B.*, 1903, 36, 2895-2897 ; [27/7]. Lab. Univ. Genève. (*G. Laloue*).

W. H. Perkin, *Simplification de la méthode de* ZEISEL *pour déterminer les groupes méthoxyle et éthoxyle.* — *Proc.*, 1903, 19 ; 28/11. (*Ed. Salles.*)

H. Hibbert et J. J. Sudborough, *Dosage des radicaux hydroxylés.* Un flacon est relié à un nitromètre de LUNGE ; on verse dans le flacon une sol. du composé hydroxylé en sol. amylique, on ajoute une sol. amylique d'iodure de méthyl-magnésium de GRIGNARD. L'opération a lieu dans l'azote. — *Proc.*, 1903, 19, 285-286 ; 31/12. (*Ed. Salles.*)

T. E. Thorpe et J. Holmes, *Dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique.* Ce procédé repose sur les différents modes d'action d'un mélange de bichromate de potassium et d'ac. sulfurique sur les deux alcools. La méthode est applicable pour rechercher dans les produits du commerce la présence de l'alcool méthylique. — *Proc.*, 1903, 19, 285 ; 31/12. (*Ed. Salles.*)

C. Kippenberger, *Contributions à l'analyse volumétrique. Méthode de dosage du formaldéhyde selon la Pharmacopée allemande.* La méthode de dosage du formaldéhyde de la Pharmacopée allemande repose sur la transformation du formaldéhyde en hexaméthylènetétramine par l'ammoniaque aq. (LEGLER, *B.*, 16, 1333 ; LOEW, *J. pr.*, [2], 33, 326), d'après l'équation $6CH^2O + 4AzH^3 = Az^4(CH^2)^6 + 6H^2O$. On fait agir, pendant 1h., 20cc. H^2O et 10cc. AzH^3 aq. de la Pharmacopée sur 5cc. de solution de formaldéhyde.

On ajoute alors 20cc. HCl N/1, dont on détermine l'excès par KOH N/1, en présence d'ac. rosolique comme indicateur. Il résulte des essais de l'aut. que cette méthode n'est pas tout à fait exacte et qu'elle est entachée de plusieurs sources d'erreurs, dues à l'activité de l'hexaméthylènetétramine vis-à-vis les ac. et à la présence de carbonate d'Am. dans l'ammoniaque des pharmacies. — *Fr.*, 1903, 42, 686-96 ; Novembre-Décembre. (*Willenz.*)

Utz, *Détermination de la pureté de l'iodoforme.* L'aut. a recours à la méthode que LEHMANN (*Pharm. Ztg.*, 1900, n° 15) a imaginée pour doser l'iodoforme dans les objets de pansement. Il proc. comme suit. On dissout env. 0gr.,5 d'iodoforme dans 10cc. d'alcool éth., on ajoute à cette solution 15-20 gouttes $HAzO^3$ fumant et 10cc. $AgAzO^3$ N/10, après quoi on chauffe au b.-m. jusqu'à disparition de l'odeur d'ac. nitrique. Lorsque le liq. surnageant AgI est devenu incolore, on ajoute, après refroidissement, 125-150cc. d'eau, 1cc. de solution d'alun de fer sat. à fr. et titre au sulfocyanure d'ammonium N/10. 1cc. $AgAzO^3$ N/10 = 0gr.,1271 = 0gr.,0131 iodoforme. — *Apoth. Ztg.*, 1903, 18, 869 ; 9/12. Wurtzbourg. (*Willenz.*)

O. v. Spindler, *Dosage de l'acide citrique à l'état de citrate de calcium.* On admet que le tricitrate neutre $Ca^3[C^3O^4(OH)(COO)^3]^2 + 4H^2O$ devient presque ou tout à fait insol. dans l'eau, en passant de l'état amorphe à l'état cristallin. On a basé sur ce fait prétendument exact différents proc. de dosage de l'ac. citrique. Or, il résulte des essais de l'aut. que : 1° La pptation cristalline du tricitrate de calcium en sol. bouillante, même conc. et en présence de AzH^4Cl, n'est pas quantitative ; 2° la méthode à la chaux pour le dosage de l'ac. citrique est tout à fait impropre, attendu que la quantité du ppté dépend du vol. de liq. ; 3° le tricitrate $+ 4H^2O$ perd déjà à 100° son eau de crist. ; 4° ce sel renferme toujours plus de calcium que ne le permet la théorie, lorsqu'il est obtenu par neutralisation de l'ac. citrique par $Ca(OH)^2$. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1263-64 ; 26/12. Genève. (*Willenz.*)

Utz, *Sur deux réact. colorées de l'yohimbine.* La réact. au sucre (glucose, furfurol) et à l'ac. sulfurique indiquée par MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.*, 1903, [6], 18, 385) n'est pas caractéristique de l'yohimbine et ne permet pas d'identifier ce corps. — *Apoth. Z.*, 1903, 18, 816-17 ; 21/11. Wurtzbourg. (*Willenz.*)

C. Kippenberger et L. von Jakubowski, *Recherches comparatives sur la mise en liberté des alcaloïdes dans les cas chimico-légaux.* A consulter le mémoire original. — *Fr.*, 1903, 42, 696-707 ; Novembre-Décembre. (*W.*)

G. Bredemann, *Recherches sur la teneur en alcaloïdes de la semence et du bulbe de colchique et sur les méthodes de dosage de ces alcaloïdes.* Selon l'aut., la méthode de KATZ (*Pharm. Centralhalle*, 42, 2871) est la plus avantageuse de toutes les méthodes recommandées pour le dosage des alcaloïdes dans la semence de colchique. L'aut. l'a modifiée légèrement et proc. de la manière suivante : 50gr. d'extrait alc. sont réduits à 20gr. ; on ajoute alors 0gr.,5 de paraffine solide et 20gr. d'eau, on chauffe jusqu'à fusion de la paraffine et complète disparition de l'alcool, laisse refroidir et filtre sur un filtre mouillé. On traite ensuite le gâteau de paraffine par 10gr. d'eau et 1gr. d'ac. acét., on chauffe au b.-m., laisse refroidir, filtre sur le premier filtre, lave ce dernier, ainsi que le gâteau de paraffine et la capsule. Les filtrats réunis sont saturés avec NaCl et traités d'abord par 20cc. de chlf., et ensuite par 10cc. de ce même solvant et cela jusqu'à ce que quelques gouttes du liq. aq., mises en contact avec une solution N/20 d'iode, donnent à peine naissance, à la surface de contact, à un léger trouble. On jette la solution chlfique sur un petit filtre humecté de chlf., on dissout le résidu dans une petite quantité d'eau, après avoir chassé le chlf. par la chaleur, on filtre, si c'est nécessaire, on dessèche la colchicine sur H^2SO^4.

Il a été trouvé que la teneur en colchicine est de : 0,0456-0,1340 % dans les semences ; 0,0320-0,0620 % dans les bulbes ; 0,0520-0,0720 % dans les teintures ; 0,1340-0,1400 % dans le vin de colchique ; 0,0520 % dans le vinaigre de colchique ; 0,600 % dans les fleurs fraîches ; 1,8180 % dans les fleurs desséchées ; 0,1945 % dans les bulbes frais ; 0,0300 % dans les semences fraîches. — *Apoth. Z.*, 1903, 18, 817-18, 828-29, 840-41 ; 21/11, 25/11, 28/11. (*Willenz.*)

Propriétaire-Gérant: George F. JAUBERT

IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE.

R. Hughes, *Relations entre les poids atomiques.* L'aut. suppose que les éléments sont formés d'agrégations de corpuscules qui tendent à se combiner en groupes suivant un nombre comparativement limité de types et que ces types sont les mêmes que ceux des radicaux composés de notre chimie. Les types considérés sont : AzH^4, CAz, CH, AzH. AzH^4 est analogue à Na, CAz à Cl, CH à P et AzH à C. Ex. $Az^1 + H^4 = Na$; $Az^1 + H^1 = C$; $C^1 + Az^1 = Cl$; en faisant les calculs, $H^1 = 3,683$, $Az^1 = 8,317$, $C^1 = 27,133$, $C^1 + H^1 = 30,816$, P étant égal à 31. De même, $Az^2 + 4H^2 = Cu$, $Az^2 + H^2 = Si$, $C^2 + H^2 = As$; on tire $H^2 = 11,733$, $Az^2 = 16,667$, $C^2 = 63,227$; $C^2H^2 = 79,894 = Br$. Les valeurs de C trouvées par l'aut. croissent d'une qtté constante de même que les séries H^1, H^2, ..., H^5 ; Az^1, ..., Az^5, etc. Les valeurs de C^1,C^2 croissent en progression arithmétique comme les additions successives de CH^2 à un radical organique. — *Ch. N.*, 1903, 88, 290-293 ; 18/12. (*Laurent.*)

V. Volterra, *Sur le nombre des composants indépendants d'un système.* Etude théorique sur la règle des phases pour laquelle nous renvoyons à l'original. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 417-419 ; 22/11. (*Rossi.*)

L.-J. Simon, *La catalyse.* Conférence faite à la Société chimique de Paris dans laquelle l'aut. examine successivement : l'intervention de l'eau, la catalyse dans les systèmes hétérogènes, la catalyse hétérogène, les catalyses opérées par les solut. colloïdales (métaux colloïdaux et diastases). — *Bl.*, 1903, [3], 29, I-XVII ; 5/11. (*A. Granger.*)

St. Labendzinski, *Sur la constitution des solutions salines.* (D'après les recherches de LABENDZINSKI, par R. ABEGG.) Un ensemble de considérations appuyées par certaines déterminations expérim. donne lieu d'admettre la présence, dans les sol. de sels simples, d'ions complexes résultant de la mise en présence *d'ions* simples et de moléc. neutres d'un sel, ex. : $\overset{++}{Cd}$, $2\overset{-}{Cl}$, $\overline{(CdCl^2)^x (Cl)^y}$. — L'aut. cherche à déterminer leur existence expérimentalement en s'aidant des déductions qu'impose la formule de NERNST, quant aux potentiels d'un métal plongé dans des sol. de ses sels différemment conc. En général, le Pb, le Cu, ont donné des potentiels constants avec tous les sels, Cd avec tous sauf avec les nitrates. Les nitrates de Zn, Cd, Fe, Co, et les sels de Ni n'ont pu être, au contraire, mesurés qu'en employant une électrode « de 3e espèce » suivant LUTHER, où l'hydroxyde du métal considéré fonctionne comme dépolarisateur à côté de l'oxyde de Hg ; ex. : Hg | HgO | $Ni(OH)^2$. | $NiSO^4$, pour un sel de Ni. Un travail détaillé ultérieur renseignera sur les précautions nécessaires pour la constance des électrodes. — L'aut. a étudié toute une série de sels de métaux lourds à anions différents ; tous forment les ions complexes, mais en quantités variables ; ainsi les nitrates en forment peu, pendant que la tendance à l'association grandit du chlorure à l'acétate en passant par le sulfate ; la nature de l'ion influence donc profondément cette tendance. L'aut. énonce encore quelques régularités observées. — *Z. f. Electroch.*, 1904, 10, 77-81 ; 29/1, [13/1]. Breslau. (*O. Dony.*)

I.-A. Kabloukof, **S. Solomonof** et **A. Galine**, *Sur la tension et la composition des vapeurs des dissolutions dans l'alcool aqueux.* Voici les ppaux résultats de ce travail :

1° Si l'on dissout dans l'alcool aq. des corps plus sol. dans l'eau que dans l'alcool (NaCl, KCl, KBr, KI, dextrose $C^6H^{12}O^6$), la tension de la vapeur augmente, ainsi que la richesse de la vapeur en alcool. Si l'on dissout de l'ac. tartrique (facilt sol. dans l'eau et dans l'alcool), le changement dans la tension et dans la comp. de la vapeur est insensible. Par la dissol. du $HgCl^2$ (plus sol. dans l'alcool), la tension et la richesse de la vapeur en alcool diminuent. — 2° L'augmentation moléc. de la tension de vapeur (augment. produite par la dissol. d'une mol. gr. par litre d'alcool aq.) est la même pour KCl et pour NaCl (10mm. de Hg à la tempér. de 47°,5) ; la conc. de l'alcool influe peu sur cette grandeur. Pour KI (plus sol. dans l'alcool que KCl et NaCl), l'augment. mol. est moindre (7mm.) ; pour le dextrose, elle est 6mm. ; elle est moindre pour les non électrolytes que pour les électrolytes. L'augment. de la tension de la vapeur est à peu près proport. à la conc. du corps dissous ; il en est de même, dans certaines limites, pour l'enrichissement de la vapeur en alcool. — 3° L'augment. °/o du n. des moléc. d'alcool dans la vapeur pour la dissol. d'une mol. gr. dans un litre, dépend peu de la richesse de la sol. en alcool. — Ж., 1903, 35, 548. Moscou, Institut agronomique. (*Corvisy.*)

D.-P. Konovalof, *Sur la neutralisation des acides par l'ammoniaque.* Une sol. de AzH^3 (0,2 normale) était mélangée à la phtaléine en quant. telle qu'une goutte donnait une coloration rosée à

1. Les extraits paraissant dans le *Répertoire* étant sans exception rédigés spécialement à son usage, leur reproduction *même avec indication de source*, est interdite.

100cc. d'eau. On cherchait la quant. de cette liq. qu'il fallait verser dans 100cc. d'une sol. d'un sel d'AzH^4 (AzH^4Cl ; AzH^4AzO^3 ; $AzH^4C^2H^3O^2$, $(AzH^4)^2C^2O^4$; $(AzH^4)^2HPO^4$, tartrate, phtalate et citrate d'AzH^4) pour obtenir la même coloration. On a trouvé que l'influence de la conc. est toujours donnée par l'éq. $v = k\sqrt{c}$, où v est le vol. de la sol. d'AzH^3 ajoutée à l'unité de vol. de la sol. du sel ; c est la conc. de ce sel, et k une const. (k dépend peu de la nature de l'acide) ; prenant pour unité la conc. normale (1 mol. gr. par litre), on trouve les valeurs de k : pour AzH^4Cl — 0,050 ; pour AzH^4AzO^3 — 0,049 ; pour $(AzH^4)^2SO^4$ — 0,049, etc. Ces valeurs correspondent à la températ. de 20° ; quand la température s'élève, k augmente rapid. — Ж., 1903, 35, 551. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

Marcel Delépine, *Chaleur d'oxydation du molybdène.* En brûlant Mo dans la bombe, à l'aide de camphre enflammé par du fulmi-coton allumé par l'incandescence d'un fil de Pt, il y a formation de MoO^3. On a Mo sol. + O^3 gaz = MoO^3 + 166Cal,14 à vol. const. L'oxyde MoO^2 n'a pu être brûlé, tandis que TuO^2 peut être transformé aisément en TuO^3. La chaleur d'oxydation de Mo le place au voisinage de Fe et Tu. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1166-1167 ; 20/12. (*A. Granger.*)

O. Dony-Hénault, *Sur la radioactivité du peroxyde d'hydrogène.* Il résulte des rech. de l'aut. que, contrairement à l'opinion de Graetz, on peut dire que les radiations de l'H^2O^2 ne sont pas susceptibles de reformer de l'H^2O^2 aux dépens des éléments gazeux de l'atmosphère et qu'à cet égard leur analogie avec les radiations de Becquerel capables d'ozoniser l'O est bien atténuée. Si on considère, au surplus, que la prod. d'H^2O^2 sur la couche sensible des plaques impressionnées suffit à expliquer l'altération du gélatino-bromure, on peut dire qu'à ce point de vue, la prod. des images phot. par les radiations d'H^2O^2 résulte d'un mécanisme bien différent de celui qu'implique l'action des rayons de Becquerel sur AgBr. L'affirmation de Graetz est prématurée et inexacte, à savoir que les radiations de l'H^2O^2 et celles de Becquerel appartiennent à la même famille. — *Bl. Assoc. belge Chim.*, 1903, 17, 365-73 ; Octobre, [22/7*]. Bruxelles, Lab. de physique de l'Institut. Solvay. (*Willenz.*)

M. Ascoli, *L'osmose électrique dans l'ammoniac liquide.* L'aut. a employé le dispositif de M. Perrin ; il met au contact d'AzH^3 liquéfié, comme cloison poreuse, un bouchon d'Al^2O^3. Quand l'équilibre hydrostatique est établi, on observe que, si l'on crée une différence de potentiel entre les deux parties du liquide que sépare le bouchon d'Al^2O^3, le liq. se déplace en sens inverse du courant. Si l'on introduit une parcelle de Na dans le liq., il se forme une coloration bleue due à la dissolution du sodammonium dans AzH^3 et l'on observe alors un déplacement notable, cette fois dans le sens du courant. L'Al^2O^3 est électrisée — et le liquide +. — *C. r.*, 1903, 137, 1253-1255 ; [28/12*]. (*A. Granger.*)

G. Galeotti, *Sur la diffusion des électrolytes dans les colloïdes.* Mémoire de chimie physique pour lequel nous renvoyons à l'original. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 112 ; 2/8 : [5/7]. (*Rossi.*)

Richard Ehrenfeld, *Sur les changements de conductibilité spécifique des solutions salines par addition de potasse caustique.* Dans un travail antérieur, l'aut. a observé, comme nous l'avons exposé, les variations de la conductibilité spécifique provoquées par des additions de KOH en quantités minimes aux sol. des sels neutres d'ac. malonique, succinique et glutarique. Il a signalé qu'au lieu de provoquer dès le début une augmentation de conductibilité, les premières additions de KOH abaissent faiblement cette dernière ; il avait admis, pour expliquer cette diminution, la présence dans la sol. « neutre » des sels d'ions $\overset{+}{H}$ provenant de l'ionisation du groupement méthylénique CH^2 et la disparition de ces ions avec formation d'eau par les premières additions alcalines. Mais, en observant à nouveau toute une série de sels purifiés à réaction neutre ou même faiblement alcaline, tartrate, malate, tricarballylate de K, etc., aconitate, maléinate et même formiate de K, etc., il observe la même allure caractéristique ; elle est particulièrement nette chez des sels hydrolysés à réaction neutre et même alcaline de nature inorganique, AzH^4Cl, K^2CO^3, etc. — L'aut., revenant sur son opinion première, attribue donc aussi à l'hydrolyse des sels neutres cités en premier lieu : ac. malonique, succinique et glutarique à groupement méthylénique, l'attitude singulière de leurs dissolutions vis-à-vis des ions $\overset{-}{OH}$. — Fait intéressant : l'aut. observe la même attitude de la part des sels dits neutres *typiques*, tels que KCl, $KAzO^3$, NaCl, $NaAzO^3$, par addition d'alcali, et de K^2SO^4 et Na^2SO^4 par additions très faibles d'acide. Ainsi se trouve confirmé expérimentalement ce que l'on avait déjà établi par d'autres voies, à savoir que KCl, $KAzO^3$, NaCl, $NaAzO^3$ sont très faiblement acides et K^2SO^4 et Na^2SO^4 très faiblement alcalins. Rappelons, au reste, avec l'aut., qu'il doit en être ainsi si on considère par exemple les chiffres trouvés par Arndt pour la valeur α, degré de dissociation des sol. 1/10 n. des acides et bases suivantes : HCl, $\alpha = 91$ % ; $HAzO^3$, $\alpha = 92$ % ; H^2SO^4, $\alpha = 58$ % ; KOH, $\alpha = 89$ % ; NaOH, $\alpha = 84$ %. — *Z. f. Electroch.*, 1904, 10 ; 15/1. Brünn, Technische Hochschule. (*O. Dony.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

H. Moissan et **Binet du Jassoneix**, *Recherches sur la densité du chlore.* Cl est préparé dans un appareil entièrement en verre ; on l'obtient en faisant agir sur MnO^2 naturel, purifié par lavages à HCl, HCl pur fait au laboratoire en partant de NaCl et H^2SO^4 purs. Le gaz, lavé à l'eau, passait ensuite sur MnO^2 chauffé à 50° ; il était desséché sur $CaCl^2$ fondu, puis dans un tube refroidi

à — 30°, déjà utilisé par l'un des aut. dans ses recherches. Le gaz, malgré cela, n'est pas absolument sec ; on arrive à le sécher complètement en le liquéfiant et le laissant au contact de $CaCl^2$ fondu. Ce Cl liq. est ensuite solidifié et l'on fait le vide sur ce Cl solide pour le débarrasser des traces de gaz qu'il peut dissoudre. On arrive alors en utilisant ce corps pur, placé dans des ampoules introduites dans un ballon dans lequel on fait ensuite le vide, à la valeur $D^0 = 2,49$. — *C. r.*, 1903, 137, 1198-1262 ; [28/12]. Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

C. Reichard, *Sur la réaction acide des sels ammoniacaux à la matière colorante bleue du tournesol.* Le papier de tournesol bleu, plongé dans une solution d'un sel ammoniacal fraîchement prép., n'éprouve aucun changement, mais exposé, encore humide, à l'action de l'air, il se colore peu à peu en rouge. L'oxygène de l'air agit donc sur les sels ammoniacaux, en mettant en liberté de l'ac., semble-t-il. — *Ch. Ztg.*, 1903, 27, 1105-6 ; 11/11. (*Willenz.*)

T. Haga, *Peroxylaminosulfonates et hydroxylaminotrisulfonates (sulfazilates et métasulfazilates.)* D'après les exp. de l'aut., le sulfazilate et le métasulfazilate de FRÉMY seraient un peroxylaminosulfonate et un hydroxylaminotrisulfonate ; les sels potassiques correspondraient respectivement aux formules $(SO^3K)^2AzO.OAz(SO^3K)^2$ et $(SO^3K)^2Az.O.(SO^3K)$. L'azote de ces composés est trivalent et non pentavalent.

Etant données les différences entre les propriétés d'un peroxylaminosulfonate, et celles de la substance bleue-violette obtenue en traitant par SO^2 l'ac. nitrososulfurique en sol. dans l'ac. sulfurique, il est peu probable que ce corps soit, comme SABATIER l'a pensé, l'acide du sel bleu-violet de FRÉMY. — *Proc.*, 1903, 19, 281-283 ; 31/12. (*Ed. Salles.*)

E. Divers, *Acide peroxylaminotrisulfonique.* Au sujet de la note de HAGA (*Proc.*, 1903, 19, 281), l'aut. soutient les vues de SABATIER, montre qu'elles sont concordantes avec l'opinion que l'acide est l'ac. peroxylaminosulfonique, et que les différences de propriétés observées sont à peine plus fortes que celles de l'ac. nitreux à l'état d'ac. nitrososulfurique et de nitrite de potassium. — *Proc.*, 1903, 19, 283 ; 31/12. (*Ed. Salles.*)

E. Divers, *Constitution du peroxyde d'azote.* La formule de ce corps serait O : Az.O. — *Proc.*, 1903, 19, 283-284 ; 31/12. (*Ed. Salles.*)

Rud. Schenck, *Recherches sur le phosphore* (II). Lorsqu'on chauffe en tube scellé au b.-m. le phosphure d'hydrogène solide P^4H^2 (obt. par act. de HCl conc. sur PH^3) avec de la pipéridine anhydre, on obt. une masse noire, de form. prob. $P^{10}H^4(C^5H^{11}Az)$. En répétant les essais avec des prod. plus purs et mieux desséchés, on obt. final. des comp. qui varient entre $P^4H^2(C^5H^{11}Az)$ et $P^8H^2(C^5H^{11}Az)$. La subst. noire est donc un sel de P^4H^2 mélangé d'un peu de P. P^4H^2 est un ac. monobasique faible, dont les sels sont déjà décomp. par l'eau. Le corps noir obt. par l'act. de AzH^3 sur le phosphore rouge clair de l'aut. serait le sel $P^4H.AzH^4$ ou $P^4H^2.AzH^3$. L'act. de AzH^3 liquide sur le P doit donner égal. ce sel suivant l'équ. : $14\ P + 7\ AzH^3 = 3\ P^4H(AzH^4) + 2\ AzH^2.P:AzH$.

L'aut. a répété ses exp. sur la vitesse de transform. du P blanc en P rouge, et il est arrivé à la conclusion que la réact. est monomoléculaire. Mais il ne faudrait pas en conclure que les poids mol. des deux variétés sont identiques. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4202-09 ; 12/12, [2/12]. Marburg, Chem. Inst. der. Univ. (*L.*)

O. Schairer, *Sur la formation d'arséniates à l'aide d'acide arsénieux et de peroxydes métalliques.* Il résulte des essais de l'aut. qu'on peut très facilement prép. l'orthoarséniate de sodium par l'action du peroxyde de sodium sur l'ac. arsénieux. D'une manière analogue, on peut obtenir, bien qu'à un état de pureté moindre, les orthoarséniates de baryum et de plomb. En chauffant les peroxydes de Ca, Sr et Mn avec l'ac. arsénieux, on obtient également des arséniates, mais ceux-ci n'ont pas une comp. constante et une trop grande portion de peroxyde reste toujours indécomp. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 14 ; 6/1. Stuttgard, Chem. technol. Lab. der Technischen Hochschule. (*Willenz.*)

E. Baur, *Sur la distillation de l'acide hydrofluo-silicique.* L'aut. a reconnu que, dans la vapeur d'H^2SiF^6 conc., il y a plus de SiF^4 que ne l'indique le rapport HF : $SiF^4 = 2:1$. Donc, pour obt. par distill. de H^2SiF^6 des proportions toujours définies, il est nécessaire de dist. l'ac. sur SiO^2. En diluant H^2SiF^6 aqueux, la comp. de sa vapeur se rapproche du rapport HF : $SiF^4 = 2:1$ et peut même le dépasser. En effet, l'espace qui surmonte une sol. aq. d'H^2SiF^6 contient les mol. suiv. : H^2O, HF, SiF^4, H^2SiF^6 ; si dans la sol. il se trouve SiO^2, la comp. du gaz est le résultat d'un équilibre entre les réact. $SiO^2 + 4HF = SiF^4 + 2H^2O$ et $SiO^2 + 6HF = H^2SiF^6 + 2H^2O$. Or, en augm. la conc. de la vap. d'eau, c.-à-d. en diluant la sol., le déplacement de l'équilibre doit se produire du côté des premiers membres des équations ; donc, le rapport HF : SiF^4 augm. par dilution. Pratiquement, une sol. d'ac. hydrofluosilicique contenant 13, 3 p. d'ac. en poids pour 100 p. de sol. émet. à sa t. d'ébull. sous 720 mm., une vap. qui renferme HF et SiF^4 dans le rapport 2 : 1 en poids. Une sol. plus conc. dégage à l'ébull. une vap. qui renf. plus de SiF^4 ; une sol. plus dil. dégage à l'ébull. une vap. contenant plus de HF. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4209-14 ; 12/12, [2/12]. Munich, K. Techn. Hochschule. (*L.*)

E. Baur et **A. Glaessner**, *La densité de vapeur de l'acide hydrofluosilicique.* Les aut. ont mesuré la densité de vapeur de l'ac. hydrofluosilicique à des pressions variant de 650 à 1353 mm. Hg et à des t. de 23°, 31°,5 et 42°. Le poids mol. normal est de 144, 4 ; pour une dissociation totale, il s'abaisse à 48,13. Or, les aut. ont trouvé des nombres oscillant autour de 80. Dans les cond. observées, un peu plus de la moitié de l'ac. est donc dissociée en ses composants. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4215-18 ; 12/12, [2/12]. Munich, K. Techn. Hochschule. (*L.*)

M. Blix, *Action de l'hydrogène sulfuré sur le tétra-bromure de silicium en présence d'$AlBr^3$; production de silicosulfo-urée au moyen du sulfobromure de silicium.* Si l'on fait passer un cour. de

H^2S sec dans du tétrabromure de silicium à 150° en présence d'un peu de $AlBr^3$, il se dég. pendant 5 à 6 jours de gr. quant. de HBr et il se forme un sulfobromure qu'on peut séparer par distil. fract. $SiBr^4 + H^2S = SiSBr^2 + 2HBr$. Le nouveau corps crist. en tables incol., F. 93°. Il fume à l'air humide et est décomp. par l'eau avec explosion. Si dans une sol. de sulfobromure dans bzn. on fait passer en refroid. un cour. d'AzH^3 sec, il se ppte de la *silicosulfo-urée*, d'après l'équat. : $SiSBr^2 + 4AzH^3 = SiS(AzH^2)^2 + 2AzH^4Br$. Le nouveau corps est une poudre blanche amorphe, assez stable à l'air, se décomp. par l'eau en SiO^2, H^2S et AzH^3. Le tétrabromure de Si pur fond à + 5° et bout à 159°,8. — *B.*, **1903**, 36, n° 16, 4218-20 ; 12/12, [27/7]. Berlin, I. Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

M. Blix et **W. Wirbelauer**, *Sur le sulfochlorure de silicium, la silico-imide, la silico-azotimide (silicame) et l'azoture de silicium.* Les aut., en faisant réagir H^2S sur les vap. de $SiCl^4$ dans un app. spécial à circulation continue, ont obt. le *sulfochlorure de silicium*, $SiSCl^2$, F. 75°, Eb. 92° sous 22,5^{mm}. Il réagit sur l'eau avec violence en donnant SiO^2, HCl et H^2S. Distillé avec un mél. de chlorosulfhydrate de Si et de tétrachlorure, il fourn. du *disulfure de silicium*, SiS^2.

Le sulfochlorure réagit sur AzH^3 liq. pour donner la *silico-imide* $Si(AzH)^2$, mais elle n'est pas très pure ; on obt. un prod. plus pur en chauffant en tube scellé le corps $SiCl^4.6AzH^3$; on a : $SiCl^4.6AzH^3 = Si(AzH)^2 + 4AzH^4Cl$. La silico-imide est une poudre blanche, décomp. par l'humidité en SiO^2 et AzH^3 ; elle donne avec HCl liq. un sel $Si(AzH)^2.2HCl$. Chauffée vers 900° dans un gaz indifférent, elle se décompose en *silicoazotimide* (*silicame*) et ammoniac : $2Si(AzH)^2 = Si^2Az^3H + AzH^3$; c'est une poudre bl., non décomp. par l'eau, mais bien par les alcalis à l'ébull. Enfin, en chauffant le silicame à 1200-1300° dans un cour. d'Az, il se forme de l'*azoture de silicium* : $3Si^2Az^3H = 2Si^3Az^4 + AzH^3$. — *B.*, **1903**, 36, n° 16, 4220-28 ; 12/12, [27/7]. Berlin, I chem. Inst. der Univ. (*L.*)

J.-J. Dobbie, **A. Lauder** et **C.-K. Tinkler**, *Pouvoirs relatifs des hydrates alcalins et de l'ammoniaque mesurés par leur action sur la cotarnine.* En sol. aq. (*Soc.*, **1903**, 83, 598), la cotarnine a la structure d'un hydrate d'ammonium, tandis qu'en sol. éthérée ou de chlf. elle a la structure d'un carbinol, ce qu'on peut observer par les différences des spectres d'absorption. En solut. aqueuse, NaOH ou toute autre base soluble fait prendre à la cotarnine la structure d'un carbinol. Sa transformation dépend de la quantité de NaOH présente. On suit l'allure du phénomène en photographiant les spectres d'absorption et en les comparant à des spectres obtenus avec des mélanges définis de cotarnine en proportions diverses. L'action de l'ammoniaque et celle des hydrates de lithium, de sodium, de potassium, de baryum et de calcium ont été examinées par cette voie, et l'aut. conclut que LiOH, NaOH, KOH sont des bases sensiblement de même force, $Ba(OH)^2$ et $Ca(OH)^2$ des bases un peu moins fortes, AzH^4OH une base bcp. plus faible. — *Proc.*, **1903**, 19, 279-280 ; 31/12. (*Ed. Salles.*)

P. Lebeau, *Sur la dissociation des carbonates alcalins.* Des expériences faites avec K^2CO^3, Na^2CO^3, Rb^2CO^3, Cs^2CO^3, on peut conclure que ces carbonates sont dissociables dans le vide au-dessous de 800°. Il se forme CO^2 et un oxyde alcalin volatil. Dans le groupe Li, Na, la facilité de dissociation décroît avec le poids atomique ; elle croît au contraire avec lui dans le groupe **K**, **Rb**, **Cs**. — *C. r.*, **1903**, **137**, 1255-1257 ; [28/12*]. (*A. Granger.*)

Alb. Colson, *Sur les acétates alcalino-terreux.* MgO traitée par l'ac. acét. contenant de l'anhydride se transforme en acétate $Mg(C^2H^3O^2)^2 + 1,5C^2H^4O^2$. CaO est attaquée lentement par le même réactif et donne un acétate amorphe, après foisonnement de la masse, $Ca(C^2H^3O^2)^2 + C^2H^4O^2$. Ce corps peut s'obtenir crist. quand on emploie un très grand excès de solvant : 100$^{gr.}$ d'ac. pour 0$^{gr.}$,75 de CaO. Ces acétates ne donnent pas d'acéto-chlorures. — *C. r.*, **1903**, **137**, 1061-1063 ; [14/12*]. (*A. Granger.*)

Defacqz, *Sur une nouvelle méthode de préparation de quelques fluorures anhydres et cristallisés.* En chauffant $MnFl^2$ avec $CaCl^2$, on obtient du $CaFl^2$ crist. Si la fusion est faite entre 800° et 1000°, on a des cristaux octaédriques ; au-dessus de 1000°, il se forme des cubes. Il est nécessaire d'opérer avec un excès de $CaCl^2$, sans cela il se produirait un composé intermédiaire fluochloré. L'aut. prend 1 p. $CaFl^2$ et 10 de $CaCl^2$. — *C. r.*, **1903**, **137**, 1251-1253 ; [28/12*]. (*A. Granger.*)

E. Paterno et **A. Mazzucchelli**, *Les propriétés colloïdales du fluorure de calcium.* I. On sait que les pptés de fluorure de calcium sont très difficiles à laver sans qu'ils passent à travers les filtres. Cela démontre la tendance de ce composé à passer à l'état colloïdal. Les aut. ont trouvé que, si l'on traite le chlorure de calcium avec un excès de fluorure alcalin, on obtient aussitôt un ppté ; tandis qu'en traitant le fluorure alcalin avec un excès de chlorure de calcium en sol. diluées on obtient un liquide opalescent qui donne par la dialyse une sol. colloïdale de fluorure de calcium à 1-2,5 °/₀. Cette sol. peut être amenée par conc. dans le vide jusqu'au-dessus de 10 °/₀. Elle ppte par les électrolytes ; les oxalates ne pptent pas l'oxalate de calcium, mais ils se comportent comme les autres électrolytes, en pptant le fluorure.

Lorsque l'on traite une sol. de fluorure alcalin, additionnée d'un peu de fluorure d'argent, avec un excès de chlorure de calcium, il ne se sépare ni le chlorure d'argent ni le fluorure de calcium ; il se forme dans ce cas un colloïde mixte.

Les aut. concluent par des considérations générales sur les colloïdes et sur la théorie de Graham. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], 12, [II], 420-428 ; 22/11 : [8/11]. Rome, **Lab.** chim. de la Santé publ. (*Rossi.*)

E. Paterno et **A. Mazzucchelli**, *Les propriétés colloïdales du fluorure de calcium.* II. En poursuivant leurs études, les aut. ont étudié les réactions entre le chlorure ou l'acétate de calcium et le fluorure de potassium au point de vue thermochimique. En employant l'acétate, le fluorure de

calcium ppte complètement, et la chaleur se dégage tout de suite ; au contraire, en employant le chlorure, qui donne des sol. colloïdales, la chaleur se dégage lentement.

Enfin, les aut. ont déterminé la conductibilité électrique des mélanges de chlorure de calcium et fluorure de potassium, de laquelle on déduit que le fluorure de calcium n'est pas ionisé. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], **12**, [II], 520-528 ; 6/12. Rome, Lab. chim. de la Santé publ. (*Rossi.*)

Maurice Prud'homme, *Equilibre chimique entre les acides ferro et ferricyanhydriques.* L'ac. ferricyanhydrique peut s'hydrolyser en donnant de l'ac. ferrocyanhydrique et O. L'ac. ferricyanhydrique à la conc. de 1 mol. 65 $Fe^2(CAz)^{12}K^6$ pour 100 mol. H^2O et 5 mol. H^2SO^4 colore en bleu le papier imprégné de teinture de gaïac, tandis que l'ac. ferrocyanhydrique à la conc. de 2 mol. 11 $Fe^2(CAz)^6K^4$ pour 100 H^2O et $5H^2SO^4$ ne le colore pas et empêche même la coloration quand il est présent en petites quantités. La coloration provenant d'une oxydation, l'hypothèse initiale est donc admissible. En même temps que cette hydrolyse se produit, la réact. inverse a lieu et limite le phénomène. A l'aide du papier à filtrer, on peut déterminer le rapport des vitesses de ces réact. une fois connu le rapport des quantités de ces ac. qui s'équilibrent. En ajoutant une sol. de 1 mol. CrO^3 dans 100 mol. H^2O à des vol. déterminés de la sol. d'ac. ferrocyanhydrique, on fait apparaître une coloration bleue sur le papier à filtrer imprégné de teinture de gaïac ; ce point atteint, on continue à verser le réactif en prenant comme indicateur le papier à filtrer seul jusqu'à obtention d'une teinte jaune stable, indice de l'ac. ferricyanhydrique. Le rapport entre les deux quantités de CrO^3 (10:1) représente le rapport des vitesses des deux réact. L'aut. propose un mode de dosage du prussiate jaune basé sur ces réactions. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 1009-1010 ; 5/11. Paris. Collège de France, Lab. de M. Le Châtelier. (*A. Granger.*)

Maurice Prud'homme, *Equilibre chimique entre les ferro et ferricyanures de potassium en présence des alcalis.* La sol. de ferricyanure se transforme à l'état de ferrocyanure de K par éb. prolongée avec KOH. Ici on a encore à compter avec une réact. inverse, car la transformation est limitée : $Fe^2Cy^{12}K^6 + 2KOH \rightleftarrows 2FeCy^6K^4 + H^2O^2$. L'aut. a été amené à étudier, par suite, l'action de H^2O^2 sur les prussiates et l'indigo, cette dernière matière ayant un intérêt à cause des enlevages sur bleu cuvé. H^2O^2 transforme le ferrocyanure en ferricyanure avec mise en liberté de KOH ; une solut. de ferricyanure de K additionnée de KOH et H^2O^2 se décolore et jaunit. H^2O^2 à 12 vol. décolore le bleu d'indigo cuvé en présence de H^2SO^4 ; la décoloration est plus rapide en présence d'un alcali. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 1010-1012 ; 5/11. Paris, Collège de France, lab. de M. Le Châtelier. (*A. Granger.*)

J.-A. Muller, *Sur la stabilité relative du carbonylferrocyanure de potassium vis-à-vis des oxydants.* Ce sel n'est pas susceptible de passer à l'état de carbonylferricyanure quand on fait agir sur lui des oxydants tels que KSO^4, $KMnO^4$, $HAzO^3$, l'ozone. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 1158-1161 ; 20/12. (*A. Granger.*)

J.-A. Muller, *Sur les carbonylferrocyanures.* Cl agissant sur le carbonylferrocyanure de K ne donne pas le ferricyanure correspondant, $K^2FeCO(CAz)^5$, mais plutôt un chlorocarbonylferrocyanure $K^3FeClCO(CAz)^5$. Ce composé peu stable se décomp. quand on le traite par $Cu(AzO^3)^2$ et donne un ppté peu stable également, qui de jaune devient vert en donnant $Cu^6KFe^5(CO)^5(CAz)^{25}$. En prolongeant l'action de Cl, il y a dégagement de CO^2 et production de ferricyanure ordinaire, réact. qui a lieu surtout en milieu alcalin. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 1161-1166 ; 20/12. (*A. Granger.*)

Jul. Sand et Otto Genssler, *Sur les sels pentaminenitrosocobaltiques.* Si l'on fait passer un cour. d'oxyde d'azote dans une sol. ammoniacale de nitrate de cobalt à l'abri de l'air, il se ppte des crist. noirs d'une subst. de form.

$$\begin{array}{c}(AzO^3)^2Co[\ldots(O:Az)(AzH^3)^5]\\ |\\ (AzO^3)^2Co[\ldots(O:Az)(AzH^3)^5]\end{array}$$

. Ce corps est décomp. par l'eau et les ac. dil. avec dég. d'oxyde d'Az et form. de sel cobalteux. Dans un exsiccateur, il se transf. assez vite en une subst. rouge isomère, qui ne dég. plus AzO sous l'act. de l'eau ou des ac. Ce nitrate rouge donne un sel double avec les nitrates d'Ag et de Pb. Il se cond. avec les ac. minéraux en perdant 1 mol. d'eau. Avec le sulfate de cobalt, on obt. de la même façon direct. le sulfate rouge, $CO^2(Az^2O^2)(AzH^3)^{10}(SO^4)^3$ avec 1 ou 2 mol. H^2O, sol. dans l'eau et les ac. sans décomp. On peut égal. obt. un chlorure noir, décomp. par l'eau comme le nitrate noir. — *A.*, **1903**, **329**, n° 2, 194-209 ; 13/10. Munich, Lab. der k. Akad. der Wiss. (*L.*)

John White, *Sur quelques sels doubles de plomb.* Les seuls sels décrits sont les iodures ; ils sont très instables, l'eau et beaucoup d'autres réactifs les décomposent. Le solvant employé est l'alcool. Quand de l'iodure de plomb et un acétate métallique, tel que l'acétate de sodium, sont mis en contact, il se forme un composé $I.Pb.C^2H^3O^2 + NaC^2H^3O^2$. Des essais faits pour obtenir l'acéto-iodure d'après les indications de Carius restèrent infructueux. Le sel de sodium fut préparé en prenant l'alcool à 80° comme solvant ; on prépare une sol. alcoolique conc. d'acétate de sodium à chaud et on y verse de l'iodure de Pb récemment ppté ; une légère addition d'ac. acétique facilite la dissolution ; par refroid. dans le vide, il se dépose des cristaux blancs ou presque blancs. Le sel double est plus sol. que chacun de ses composants. Pour s'assurer que le sel qui crist. est bien le sel double, on prend le cristal, on l'essore et on le décompose par l'eau ; la couleur de l'iodure de Pb formé suffit à prouver sa présence. Les cristaux sont des lamelles orthorhombiques. L'analyse conduit à la formule : $PbNaI(C^2H^3O^2)^2$, 1/2 $C^2H^6O^2$. L'eau le décompose en donnant d'abord un iodure de Pb, puis un iodure basique. Le sel de K est plus facile à préparer que le sel de Na ; la formule déduite

de l'analyse est : $PbIC^2H^3O^2 + KC^2H^3O^2$. Le sel d'ammonium n'est pas sol dans la liqueur mère à chaud; la formule déduite de l'analyse est : $PbIC^2H^3O^2 + AzH^4C^2H^3O^2$. Pour le sel de Pb, la formule est : $PbIC^2H^3O^2 + Pb(C^2H^3O^2)^2 + 1/2\ C^2H^4O^2$. L'aut. étudie, en outre, l'action de décomposition de l'eau et de l'alcool absolu. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 1, 1-24; Janvier. (*E. Theulier.*)

R.-J. Meyer et **F. Wendel**, *Les nitrates doubles d'uranyle*. Le nitrate d'uranyle forme avec les nitrates de K, AzH^4, Rb, Cs et Tl en sol. nitrique conc. des sels doubles bien crist., de form. $RUO^2(AzO^3)^3$, dont les crist., à l'exception de ceux du sel de Tl, sont caract. par une très vive fluorescence du jaune au bleu-vert. On n'a pu obt. jusqu'à présent des sels doubles ni avec Na et Li, ni avec des métaux bivalents. Des 5 sels préparés, celui de Tl est le plus instable; il se décomp. déjà à l'air humide; tous les autres se décomp. en leurs constituants en sol. aq. Les sels doubles de K et AzH^4 ont une forte action radio-active sur la plaque photogr. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 4055-58; 12/12, [2/12]. Berlin N., Chem. Lab. (*L.*)

N.-A. Orlof, *Sur quelques sels basiques de l'uranium tétratomique*. Par action de la lumière sur une sol. de UCl^4 dans un mélange de 2 p. d'alcool et 1 p. d'éther, l'aut. a obtenu un ppté crist. $UCl^4.2UO^2.13H^2O$, qui desséché en présence de SO^4H^2 se transforme en une poudre de comp. $UCl^4.2UO^2.H^2O$; desséché à 100°, il devient $UCl^4.4UO^2$. — Avec une sol. d'oxalate d'AzH^4, $UCl^4.2UO^2$ donne un sel basique $U(C^2O^4).2UO^2$. — Ж., **1903**, **35**, 513. Staraïa-Rousa, Lab. des eaux minérales. (*Corvisy.*)

C. Reichard. *Sur l'action du sulfocyanure de potassium sur l'heptamolybdate d'ammonium*. Lorsqu'on ajoute du sulfocyanure de potassium à une solution de molybdate alcalin ou d'ammonium et qu'on acidifie par HCl, on obtient, sous l'action d'une petite quantité de Zn mét., une magnifique coloration rouge carmin très intense. Le sulfocyanure de molybdène formé est sol. dans l'éth. et n'est pas décomp. par l'ac. phosphorique, ce qui le distingue du sulfocyanure ferrique. Lorsqu'on traite une solution molybdique par KCAzS et HCl, elle ne reste pas incolore, comme le dit Fresenius, mais elle se colore en jaune; par un repos de 12-15^{h}., elle devient rouge carmin. L'addition d'une forte solution de KCAzS à une solution même dil. de molybdate d'ammonium donne naissance à un ppté blanc floconneux ou caséeux. Dans les mêmes conditions, l'ac. tungstique ne donne pas de ppté. Le ppté se dissout dans HCl sans prod. de coloration particulière; H^2SO^4 conc. ne le dissout pas, mais le colore en bleu intense; cette coloration est détruite par la ch. et non par l'eau. Le ppté est sol. dans les alcalis et la solution alcaline devient jaune par les ac., bleue sous l'influence du Zn. — *Ch. Ztg.*, **1903**, **27**, 1134-35. (*Willenz.*)

I. Bellucci, *Sur l'acide platinique* (*hexaoxyplatinique*). Le composé $PtO^2.4H^2O$, qui est l'hydrate de bioxyde de platine le plus connu, perd à 100° seulement 2 mol. d'eau. Il se dissout facil. dans les alcalis; ces sol. laissent séparer par évaporation les sels $[Pt(OH)^6]Na^2$ et $[Pt(OH)^6]K^2$, qui donnent avec les acétates d'argent et thalleux des pptés jaunâtres de la composition $[Pt(OH)^6]Ag^2$ et $[Pt(OH)^6]Tl^2$. Tous ces sels ne perdent pas l'eau à 100°, mais seulement à une t. plus élevée, en donnant des composés PtO^3X^2 qui ne se combinent pas de nouveau avec l'eau. Tous les sels du type $[Pt(OH)^6]X^2$ donnent avec l'ac. acétique l'hydrate $PtO^2.4H^2O$; celui-ci a donc la constitution $[Pt(OH)^6]H^2$, et forme le dernier composé de la série qui provient de l'ac. chloroplatinique en substituant les atomes de Cl par OH. Même en exposant à la lumière solaire des mélanges d'ac. chloroplatinique avec un excès d'hydrates alcalins, on obtient des sels du type $[Pt(OH)^6]X^2$.

L'aut. se propose d'étudier au même point de vue les stannates, qui sont isomorphes avec les platinates, et qui ont par conséquent probablement une constitution analogue. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], **12**, [II], 635-642; 20/12 : [6/12]. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Chimie minéralogique et géologique.

F. Osmond et **G. Cartaud**, *Sur les fers météoriques*. Les fers météoriques ont été des sol. solides de Feγ et de Niβ. Au refroidissement cette solut. a déposé soit de la kamacite, soit de la kamacite et de la tænite. Les fers météoriques représentent, par suite de la lenteur extrême du refroidissement, l'état d'équilibre normal des alliages Fe et Ni. — *C. r.*, **1903**, **137**, 1057-1059; [14/12*]. Paris, Fac. des Sciences, lab. de M. Moissan. (*A. Granger.*)

A. Gorgeu, *Sur les haussmannites de Suède*. L'aut. suppose que les oxydes métalliques divers contenus dans le minerai jouent un rôle basique, Mn^2O^3 et Fe^2O^3 constituant la partie acide du minéral et ces oxydes associés à MnO formant la partie basique. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 1109-1111; 5/12. (*A. Granger.*)

A. Gorgeu, *Sur une série de spinelles quadratiques artificiels du type haussmannite* (*I*). L'aut. a cherché à produire une série d'oxydes salins dont la haussmannite serait le type, cristallisant en octaèdres à base carrée. La haussmannite zincifère d'Ilmenau (Thuringe) a été reproduite en chauffant au rouge 3 p. de $MnSO^4$, 1 p. Na^2SO^4 et 1 p. $ZnSO^4$. On arrête la chauffe quand il se forme de la zincite. On coule la masse fondue et épuise à l'eau chaude, puis l'agite 15^{min}. avec de l'eau tenant 5 % ac. acét. Il reste des cristaux de $Mn^2O^3.ZnO$. On a pu préparer des cristaux magnésifères, cadmifères, mais la substitution n'a été que partielle et l'on est pas arrivé à Mn^2O^3MgO et $Mn^2O^3.CdO$. Les cristaux sont des mél. de prismes allongés et d'octaèdres. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 1111-1117; 5/12. (*A. Granger.*)

A. Gorgeu, *Sur une série de spinelles quadratiques artificiels du type haussmannite* (*II*). On part de MnO^2 hydraté, préparé en versant une solut. étendue de $Mn(AzO^3)^2$ contenant 10 % $HAzO^3$

dans $KMnO^4$ acidifié et maintenu vers 60°, comme source de Mn. On conserve ce produit dans son eau de lavage et on le met en contact avec des sels métalliques en solut. étendues, ce qui donne des manganites. Le sel devenant acide, on renouvelle plusieurs fois la solut. de sorte que l'ac. manganeux se charge de base, sans arriver toutefois à la saturation. Ces manganites sont ensuite chauffés fortement; ils donnent naissance à des combinaisons du type $Mn^2O^3(RMn)O$, le métal remplaçant partiellement Mn dans MnO, ou bien du type $(MnR)^2O^3MnO$. La substitution peut se faire à la fois dans le Mn de MnO et dans celui de Mn^2O^3, de sorte que l'on peut obtenir des haussmannites du type $R^2O^3.RO$. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1167-1174 ; 20/12. (*A. Granger.*)

C. White, *Caractères physiques et chimiques de la « Madstone »*. Il est une superstition courante dans les Etats de l'Amérique du Sud : c'est que la morsure d'un serpent venimeux ou d'un animal enragé peut être décelée et que le venin peut être extrait de la blessure par application de la *madstone*. L'aut. a étudié ces pierres, ressemblant à des cailloux usés par l'eau et de forme oblongue. Au point de vue chimique, c'est un phosphate tricalcique qui a une certaine adhérence pour les blessures et morsures, adhérence variant avec le caractère mécanique de la blessure, sans relation avec le caractère venimeux. Absorbe 5 °/₀ de son poids plongée dans l'eau, et 2,5 °/₀ quand elle est appliquée sur une blessure. — *Ch. N.*, **1903**, 88, 180 ; 9/10. (*Laurent.*)

A. Griffiths, *Analyse de la poussière volcanique du Mont-Pelé*. L'aspect cristallin de cette poussière est montré par l'analyse microscopique. L'aut. en a fait l'analyse chimique : SiO^2, 55,01 ; Al^2O^3, 20,50 ; CaO, 9,00 ; Fe^2O^3, 3,20 ; FeO, 4,86 ; MgO, 3,06 : MnO, 0,25 ; K^2O, 0,65 ; Na^2O, 2,01 ; TiO^2, 0,68 ; SO^3, 0,42 ; P^2O^5, 0,20 ; Cl. 0,16 ; traces de Cu, Ni, Li ; D = 2,7211, et 3,24 °/₀ de substances magnétiques. — *Ch. N.*, **1903**, 88, 231 ; 6/11, et *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1117 ; 5/12. (*Laurent.*)

Hydrologie, Etude des eaux.

G. Arth et **P. Ferry**, *Sur l'épuration de l'eau salée naturelle par le carbonate de baryum*. Même à l'ébull., une dose de $BaCO^3$ correspondant à tout l'H^2SO^4 contenu dans une saumure ne produit pas une pptation complète de l'ac. L'élimination à peu près complète de H^2SO^4 n'a été atteinte à l'éb. et dans un temps relativement court que par l'emploi de 2 mol. $BaCO^3$ pour 1 mol. H^2SO^4. En allant jusqu'à 3 mol $BaCO^3$, il y a du Ba dans la liqueur. CaO se ppte assez facilement, MgO se ppte un peu. Les saumures riches en Mg sont particulièrement dangereuses, car elles dissolvent plus facilement BaO. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1065-1068 ; [5/11]. (*A. Granger.*)

H.-J. Van't Hoff, *Les installations d'eau alimentaire à Ysselmonde*. Détails concernant la filtration. — *Chemisch Weekblad*, **1903**, 1, 105-109 ; 28/11. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Grosse-Bohle, *Observations sur le domaine de l'examen de l'eau*. L'examen des eaux résiduaires exige de conserver les échantillons de telle manière que la mat. org. ne subisse pas de décomp. jusqu'au moment de l'analyse. Il se prod. des modific. dans la perte au feu, des transform. d'ac. nitreux en ac. nitrique déjà après 1 à 4ʰ. L'emploi de chloroforme conserve les échantillons de façon remarquable, à raison de 2ᶜᶜ par l. L'aut. s'occupe aussi du dosage des traces de nitrates. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1903**, 6, 969-975; 15/10. Cologne. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

ÉLECTROTECHNIQUE

D. Tommasi, *Sur un nouvel accumulateur électrique*. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 903-907 ; 5/9. (*A. Granger.*)

Gebrüder Ruhstrat, *Sur une construction de rhéostats doubles*. Les aut. de cette note ont étudié, sous l'impulsion du prof. Nernst, de nombreux modèles de résistances électriques métalliques ; entre tous, un modèle spécial de rhéostat double paraît réaliser le maximum d'avantages ; c'est ce modèle que les aut. décrivent. Il est constitué par deux fils métalliques de résistance différente : l'un à 20-30 Ω, l'autre à 500-1200 Ω ; chaque fil est enroulé sur un parallélipipède d'ardoise et constitué d'alliage « Konstantan » (maillechort) à coefficient de temp. faible. Un curseur, mobile sur une tige métallique fixe, permet de varier très progressivement la résistance intercalée, et cela séparément pour chaque enroulement. Si nous appelons A et B ces deux enroulements, il est facile d'obtenir plusieurs combinaisons utiles : 1° A et B, couplés en tension, intercalés dans un circuit de tension quelconque, p. ex. 110 v. ; on peut, en prenant un circuit dérivé aux deux curseurs, faire régner dans ce circuit une tension égale à une fraction quelconque de 110 v. : en déplaçant le curseur de A (enroulement le moins résistant), on a de grosses variations de tension ; en déplaçant le curseur B, de faibles variations ; on peut donc atteindre un réglage parfait. 2° A et B couplés en parallèle ; en déplaçant le curseur de B, on réalise un réglage extrêmement sensible. 3° A et B sont utilisés sans liaison aucune, et on a alors deux rhéostats pouvant être utilisés dans des circuits indépendants. L'aut. de cet extrait considère ces résistances comme plus pratiques que toutes les autres ; aussi croit-il devoir ajouter que leur prix est minime : de 15 à 30 marks suivant la longueur et la finesse de l'enroulement. Elles sont fournies par l'Electricitæts-Gesellschaft, Gebrüder Ruhstrat, à Göttingen (Hanovre). — *Z. f. Electroch.*, **1904**, 10, 93-94 ; 5/2 : [16/1]. (*O. Dony.*)]

Alb. Neuburger, *Contribution à l'histoire de l'électrolyse de l'eau*. On sait que les premières exp. sur l'électrolyse de l'eau ont été d'abord faussement interprétées : on croyait que cette décomp. donnait naissance à un alcali et à un acide. Cette erreur provenait des impuretés de l'eau et de l'alté-

ration des vases de verre. On croit général. que c'est DAVY qui a, le premier, prouvé que les seuls prod. de l'électrolyse de l'eau sont O et H. M. NEUBURGER montre que la priorité de cette découverte appartient à P.-L. SIMON, prof. à l'Acad. d'Architecture de Berlin, qui l'a publiée dans les *Gilbert's Annalen*, 1801, 8, 41 et 492 ; 9, 386, alors que la première publication de DAVY date de 1806. La propagation de cette erreur doit être attribuée à BERZELIUS. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3572-74; 7/11, [7/10]. (*L.*)

Erich Müller, *La formation électrolytique de l'acide periodique et de ses sels. Contribution à l'étude des phénomènes d'oxydation électrolytique.* Dans ce mémoire très étendu, l'aut. signale une série de points qui restent à éclaircir dans la théorie des oxydations électrolytiques. En dehors de ces considérations, le travail a donné les résultats suivants : 1° Une méthode commode pour la production de periodate par électrolyse; les rendements particulièrement favorables en sol. alcaline, comparés à ceux que l'on obtient en sol. neutre ou acide quand on emploie une anode de platine poli, sont sans doute dus à ce fait que la « surtension » sur le platine est plus grande en sol. alcaline. A chaud, cette surtension de l'oxygène s'abaisse et le rendement aussi. Le rendement en sol. alcaline grandit en fonction du temps parce que la surtension croît par une polarisation prolongée. Une anode de PbO^2 réalise très aisément l'oxydation de l'ac. iodique, en vertu d'une accélération catalytique ; PbO^2 oxyde, du reste, HIO^3 à l'état de HIO^4. L'aut. communique quelques essais dans lesquels il étudie l'influence favorable de certains ions indifférents tels que SO^4 et ClO^3 qui provoquent la periodation en solution neutre, laquelle ne se produit pas en leur absence. — *Z. f. Electroch.*, 1904, 10, 49-68; 22/1 ; [22/11]. Dresde, Electrochemisches Lab. der Techn. Hochschule. (*O. Dony.*)

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique théorique

W.-H. Bone, *Combustion lente du méthane et de l'éthane.* L'aut. considère les réactions intermédiaires qui se forment dans la combustion de ces gaz avec l'O. La plus basse t. à laquelle réagissent de tels mélanges de CH^4, C^2H^6 et O quand ils sont scellés dans un tube en verre borosilicaté dans un bain d'air à t. constante est 300° pour $CH^4 + O$ et 225° pour $C^2H^6 + O$. Sous conditions égales, l'éthane est oxydé bcp. plus facil. et plus rapid. que le méthane. Une partie de l'hydrocarbure est brûlée en CO, CO^2 et vap. d'eau sans formation d'H ni séparation de C, tandis qu'une partie de l'hydrocarbure reste intacte. Les expér. avec CH^4 montrent que HCOH joue un rôle important et que l'oxydation a lieu en 2 phases distinctes : $CH^4 + O^2 = HCOH + H^2O$; $HCOH + O^2 = 2CO + 2H^2O$; ou $2HCOH + O^2 = 2HCOOH = 2CO + 2H^2O$. Dans le cas de C^2H^6, il y a formation d'acétaldéhyde, de formaldéhyde comme produits intermédiaires, ensuite oxydation comme précédemment. En admettant la théorie d'ARMSTRONG et en l'appliquant aux Cydrocarbures, il faudrait admettre la formation d'alcool dont l'aut. n'a jamais constaté la présence. hes réactions croissent avec la t. et la formation d'aldéhyde a lieu jusqu'au moment où il peut exister. Passé ces t. l'aldéhyde se décompose et la réaction est réversible. — *Ch. N.*, 1903, 88, 283-284 ; 11/12. (*Laurent.*)

Tiffeneau, *Sur la transformation des α-glycols primaires en aldéhydes correspondants.* Le méthyl-phénylglycol, traité à chaud par H^2SO^4 au 1/4, est transformé en aldéhyde hydratropique corresp., avec élimination de H^2O. On a : $R(CH^3).COH.CH^2OH = H^2O + R(CH^3).CH.CHO$.

Cet aldéhyde, Eb. 204°, donne une semi-carbazone, F. 156-157°. Avec le méthyl-p-tolylglycol dissymétrique, ou 2-p-tolyl-propane-diol-1:2, il se forme de l'aldéhyde p-méthyl-hydratropique, Eb. 219°-221° (semi-carbazone, F. 152°). Cette réaction toute spéciale est due à la formation intermédiaire d'un alcool vinylique $R(CH^3).C:CHOH$. — *C. r.*, 1903, 137, 1260-1262 ; [28/12*]. (*A. Granger*).

E. Wagner et ses élèves, *Sur la déshydratation des glycols-α et l'ablation de l'acide halohydrique de leurs halohydrines.* L'aut. explique d'après les travaux de ses élèves la marche de la déshydratation de qq. glycols-α et de la décomp. du bromure d'isobutylène.

MAKOVETSKY : L'isobutylène-glycol, chauffé à 150° avec l'anhydride acétique se convertit presque totalement en $C^4H^8(C^2H^3O^2)^2$. Eb. 194° sous 748 mm. ; $D_0^0 = 1,0519$; $D_0^{20} = 1,0436$. A 175° le produit ppal de la réact. est $C^4H^7(C^2H^3O^2)$, Eb. 124-125° sous 748 mm., se saponifiant par $Ba(OH)^2$ en isobuténol mélangé d'aldéhyde isobutyrique. L'isobuténol, Eb. 114-114°,5 sous 761 mm., donne par l'anhydride acétique un éther qui se saponifie en isobuténol, sans mélange d'aldéhyde ; donc l'éther obtenu doit être un mélange de deux isomères : $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\!\!>\!C.CH^2(C^2H^3O^2)$ et $(CH^3)^2C : CH(C^2H^3O^2)$.

N. A. PRILÉJAIEF : L'isodibutylène-glycol, chauffé à 170-180° avec l'anh. acétique, donne : 1° $C^8H^{16}(C^2H^3O^2)$, Eb. 123-125° sous 12mm.,5, reformant le glycol primitif par sapon. avec $Ba(OH)^2$; 2° $C^8H^{15}(C^2H^3O^2)$, Eb. 190-191° sous 759mm.,8, qui décolore Br et MnO^4K. Saponifié par PbO, il donne l'alcool non saturé $C^8H^{15}OH$, Eb. 177-178° ; $D_0^0 = 0,8562$; $D_0^{20,5} = 0,8512$, que décolore MnO^4K, n'a pas la réact. aldéhydique, mais s'isomérise facilement par HCl en aldéhyde octylique. L'isodibutylèneglycol chauffé avec de l'eau à 180° se déshydrate en un aldéhyde qui donne ensuite l'ac. octylique de BOUTLEROF ($C^8H^{16}O^2$), Eb. 216-217° sous 756mm.,6.

WAGNER Junior : Le bromure d'isobutylène se comporte d'une façon analogue à l'isobutylèneglycol, perdant HBr dans deux directions. Chauffé avec KOH alc., en vase ouvert, il donne du bro-

mure d'isocrotyle, qui, par MnO^4K en présence de Na^2CO^3, s'oxyde en ac. oxyisobutyrique, acétone et ac. acétique. L'alcoolate de Na le transforme vers 140-150° en éther éthylisocrotylique, qui par MnO^4K se comporte à peu près comme le bromure, donnant, outre les produits d'oxydation indiqués, de l'ald.-oxyisobutyrique et de l'alcool. — Le bromure d'isobutylène, chauffé avec l'alcoolate vers 140-150°, donne un mélange d'éthers éthylisocrotylique et éthylisobutylénique ; ce dernier, par MnO^4K, donne le premier éther éthylique de la β-méthylglycérine : $\begin{matrix}CH^3\\CH^2OH\end{matrix}\!\!>COH.CH^2(C^2H^5O)$; Eb. 216-217° sous 756mm.,6. Le bromure d'isobutylène, chauffé à 150-160° avec de l'acétate de Na et de l'ac. acétique, donne du bromure d'isocrotyle et un acétate qui, saponifié par $Ba(OH)^2$, fournit l'isobuténol, Eb. 113°,6 sous 745mm.,3.

N. S. Daletsky : Chauffant de la pinacone avec l'anhydr. acétique vers 112-114°, l'aut. a obtenu outre le diacétate et le diisopropényle déjà obtenus par Couturier, deux éthers isomères $C^6H^{11}(C^2H^3O^2)$ qui décolorent rapidement MnO^4K. L'un est saponifié par $Ba(OH)^2$ en le méthylisopropénylcarbinol de Mariutsa (Eb. 118°), et l'autre en un nouvel alcool, Eb. 156-157° sous 756 mm.,4 ; $D_0^0 = 0{,}8909$; $D_0^{17} = 0{,}8814$; ce corps paraît être un alcool primaire $(CH^3)^2C = C\begin{matrix}CH^3\\CH^2OH\end{matrix}$. — On a encore obtenu un autre produit nouveau en chauffant la pinacone avec l'anhydr. acétique à 175° ; c'est un terpène $C^{12}H^{20}$, Eb. 203,5-205°,5 sous 749mm.,8 ; $D_0^0 = 0{,}8746$; $D_0^{19} = 0{,}8628$; MR = 54,70 (calc. 54,99).

L'étude de tous ces produits est continuée. — Ж., **1903**, **35**, 528. Varsovie, Institut polytechnique. (*Corvisy*.)

N. A. Prilèjaïef et **E. Wagner**, *Sur l'oxocténol.* L'oxocténol est réduit par Na et l'alcool en un glycol, Eb. 201-202°,5 sous 744mm.,8 ; F. 64,5-65°. L'oxydation de ce glycol par MnO^4K reforme l'oxocténol. De l'huile qui se produit en même temps que le glycol, on a pu obtenir une semi-carbazone $C^8H^{16}(OH)(CAz^2H^3O)$, F. 185,5-186°,5. Dans les conditions de la réduction de l'oxocténol, il se fait donc une isomérisation de l'oxocténol (I) en l'alcool-cétone (II).

(I) $C(CH^3)^3.C(OH).C(CH^3)^2$ (pont $-O-$ entre les deux C) → (II) $C(CH^3)^3.CO.C(OH)(CH^3)^2$

La même isomérisation a lieu quand on chauffe avec de l'ac. oxalique, car on obtient alors la cétone non saturée $C(CH^3)^3.CO.C\begin{matrix}CH^2\\CH^3\end{matrix}$, qui s'oxyde par MnO^4K en donnant les ac. triméthylacétique, acétique et carbonique. — Ж., **1903**, **35**, 533. Varsovie, Institut polytechnique. (*Corvisy*.)

H. Duval, *Sur les éthers nitriques des acides-alcools.* Le nitrate d'ac. lactique s'obtient aisément en faisant agir 20gr. de lactate de Zn sur un mél. de 25gr. $HAzO^3$ fumant et 40gr. H^2SO^4 conc. On évite tout échauffement et l'on verse sur la glace, extrait à l'éther, lave et évapore. On a un liq. huileux $CH^3.CHOAzO^2.CO^2H$, miscible à H^2O, alcool, éther, bzn. Le nitrate d'ac. α-oxybutyrique se prépare de même ; cristaux incolores, F. 45°, sol. dans H^2O, alcool, éther, bzn. Pour préparer le nitroglycolate de méthyle, on éthérifie en évitant toute élévation de t. On verse sur la glace où le produit nitré se ppte. Après lavage, neutralisation et dessiccation avec Na^2CO^3 sec, on a un liq. que l'on rectifie dans le vide ; Eb. 165°, sol. dans alcool, éther, bzn., insol. dans H^2O et ét. pétr. Il s'enflamme au contact d'un corps incandescent. — *C. r.*, **1903**, **137**, 1262-1264 ; [28/12*]. (*A. Granger*.)

A. Haller et **G. Blanc**, *Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen des molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. Action de l'épi-chlorhydrine sur l'acétylacétone sodée.* En traitant l'acétylacétone sodée, préparée par l'action de l'éthylate de Na sur la dicétone, par de l'épichlorhydrine, la réact. n'a lieu qu'à chaud ; au b.-m. elle dure 24h. On filtre le NaCl qui s'est déposé et l'on dist. dans le vide ; il passe de l'éth. acét. et de l'alcool. Le résidu est repris par H^2O et épuisé à l'éther. La liq. éthérée est distillée, puis fractionnée sous pression réduite : on a une fraction passant à 50-100° sous 10 mm., une autre à 100-160°. De la première portion on tire par fractionnement un produit. Eb. 8mm. 70° et Eb. 15mm. 81-82°. Son analyse conduit à $C^6H^{10}O^2$; D_{14}^4 0,988 ; N_D 14° 1,447. Les alcalis, les ac. résinifient ce corps ; AzH^3 se combine et donne un composé crist. $C^6H^{10}O^2$ a la fonction alcoolique. Abandonné pendant plusieurs mois, il se transforme en une dicétone, à odeur forte, insol. dans H^2O, Eb. 15mm. 70-75°. La semi-carbazide donne avec elle deux produits de condensation. L'un qui s'obtient en opérant avec une sol. étendue est blanc, crist. en aig., $C^7H^{11}Az^3O$, F. 116°. Le second se produit en solut. étendue, F. 280° avec décomp. — *C. r.*, **1903**, **137**, 1203-1205 ; [28/12*.] Paris. Fac. des Sciences. (*A. Granger*.)

L. Bouveault, *Sur la rhodinamine.* Le géranio-nitrile, dissous dans 5 fois son poids d'alcool absolu, est versé goutte à goutte sur Na. On termine au b.-m. en ajoutant de l'alcool jusqu'à disparition de Na. Le produit est traité par H^2O et entraîné par la vapeur d'eau qui emmène de l'alcool et la nouvelle base. On acidifie par HCl et épuise à l'éther pour enlever les huiles neutres. Le résidu aqueux renferme le chlorhydrate de la nouvelle base que l'on isole avec KOH et extrait à l'éther. C'est un liq. incolore, D_0^4 0,839. Sa constitution est représentée par $(CH^3)^2C : CH.(CH^2)^2.CH(CH^3).(CH^2)^2.AzH^2$. Elle peut fixer 1 mol. H^2O en donnant une amine-alcool tertiaire $(CH^3)^2.C(OH).(CH^2)^3.CH(CH^3).(CH^2)^2.AzH^2$. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1046-1049 ; 5/11. (*A. Granger*.)

H. Wieland, *Contribution à l'étude des pseudo-nitrosites.* Mémoire très développé, où l'aut.

envisage successiv. : la constitution des pseudo-nitrosites, leur formation, leurs propriétés, leurs décomp. leurs réactions avec les bases organ., leurs relations avec les peroxydes de glyoxymes et avec les nitrosites. — *A.*, **1903**, **329**, nº 2, 225-68; 13/10. Munich, Chem. Lab. der k. Akad. der Wiss. (*L.*)

J. A. Fürstenhoff. *Sur la préparation de certains composés organo-métalliques.* Il résulte des rech. de l'aut. qu'il est possible d'obtenir aisément à fr. et en vase ouvert un comp. organique au moyen de l'aluminium et du bromure d'éthyle, que ce comp. extrêmement actif se manie cependant sans difficulté et pourra sans doute servir aux synthèses au même titre que les comp. organo-magnésiens, tout en présentant cet avantage de ne pas nécessiter l'emploi d'éther comme ceux-ci. De plus, il est possible d'unir l'aluminium au bromure d'éthylène en un comp. isolable, que le magnésium ne fournit pas. Enfin ces deux prod. sont susceptibles d'amorcer et de faciliter leur propre prép. et même d'autres prép. — *Bl. Assoc. belge Chim.*, **1903**, **17**, 414-26; Novembre-Décembre [18/11*]. Bruxelles. (*Willenz.*)

W. J. Pope et **J. S. Peachey**, *Préparation des dérivés tétra-alkylés du stanniméthane.* On prépare les tétra-alkylstanniméthanes facil. en traitant les iodures, bromures, chlorures de magnésium alkylés, préparés par la méthode de Grignard, par le chlorure stannique ou les dérivés halogénés de mono-, di- et tri-alkylstanniméthane. Quand l'action de l'eau est terminée, il est facile de séparer les dérivés tétra-alkylés à l'état de pureté par distill. fract. de la sol. éthérée. Le travail contient la préparation et l'examen d'un certain nombre de ces corps. — *Proc.*, **1903**, **19**, 290-291 ; 31/12. (*Ed. Salles.*)

C. Goldschmidt, *Réactions avec le formaldéhyde.* Lorsqu'on ajoute deux gouttes d'ac. chlorhydrique conc. à une solution de formaldéhyde à 40 %, on parvient à prép. de nombreux prod. de condensation qu'il est impossible de réaliser sans la présence de HCl. L'aut. se propose de rendre compte prochainement des essais faits dans cette voie. — *Ch. Ztg.*, **1903**, **27**, 1225 ; 16/12. Genève. (*Willenz.*)

A. Kldiaschvili, *Sur la caractéristique des réactions cétoniques.* L'aut. mesure la vitesse de réact. de divers composés cétoniques sur la phénylhydrazine; ses observations fournissent une confirmation de la règle exprimée par P. Petrenko-Kritschenko au sujet de l'exagération des propriétés cétoniques lorsqu'on passe d'une chaîne ouverte à une chaîne fermée. — Ж., **1903**, **35**, 515. Odessa, Université. (*Corvisy.*)

G. Guérin, *Sur l'undécylméthylcétone.* On fait réagir 14gr.,25 Na en fils sur 80gr. d'acétylacétate d'éthyle, dilué dans 250gr. d'éther anhydre. La réact. est vive et un refroid. du vase est nécessaire; au bout de 24h. tout Na est transformé en acétylacétate d'éthyle sodé. On ajoute alors 100gr. de chlorure de lauryle et l'on chauffe au b.-m. On traite par un excès H^2O et il se produit deux couches limpides que l'on traite par l'éther. La couche éthérée est séparée, elle contient un mél de O et C-éthers que l'on saponifie directement avec une solut. de KOH à 30 % dans H^2O. On porte à l'éb. jusqu'à dissolution totale de l'éther. Par refroidissement il se forme 2 couches. La solut. éthérée est évaporée, elle laisse la cétone pure. C'est une méthylundécylcétone, qui purifiée par crist. dans $CH^3.OH$ donne une matière solide, F. 28°; Eb. 14-15mm. 140-142°. L'aut. a préparé l'oxime, F. 56°-57°, et la semi-carbazone, F. 123°. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 1128-1131 ; 5/12. Nancy, Inst. Chimique. (*A. Granger.*)

Louis Dubreuil, *Action des acides bromosuccinique et bibromosuccinique sur les bases pyridiques et quinoléiques.* L'aut. a étudié l'action de ces ac sur la quinoléine, la pyridine et la quinaldine. Cette action consiste le plus souvent dans l'enlèvement d'une mol. de HBr. En sol. alcoolique, il y a formation du fumarate correspondant avec rendement quantitatif; en sol. aq., la pyridine seule donne un fumarate. La quinoléine donne un malate en transformant l'ac. bromé en oxacide ; la quinaldine forme un bromosuccinate Avec l'ac. bibromé en sol. alcoolique, on a les bibromosuccinates ; en sol aq. il y a enlèvement d'HBr. La pyridine et la quinoléine ne donnent qu'un départ de 2at. de Br; il se forme une liaison acétylénique et l'on peut isoler les acétylène-dicarbonates. La débromuration est incomplète avec la quinaldine ; on n'a pu obtenir que le bromomaléate monoquinaldique. — *C. r.*, **1903**, **137**, 1063-1065 ; [14/12*]. (*A. Granger.*)

E. Blaise, *Sur la préparation du glutaconate d'éthyle.* On part de la déshydratation du β-oxyglutarate d'éthyle, obtenu par l'ac. glutarique et l'ac. acétone dicarbonique. L'ac. citrique pulvérisé, traité par H^2SO^4 à 15 % SO^3, donne un ac brut renfermant 75 % d'ac. acétonedicarbonique, que l'on soumet à la réduction après essorage. En partant de 2kgs, on obtient 1.400gr. de produit brut à 75 %. On réduit l'ac., par portions de 200gr. avec 2.500gr. H^2O, en ajoutant d'abord 180gr. Na^2CO^3, puis peu à peu 3kgr. d'amalgame à 4 % Na. On maintient tout le temps la t. à 0° et de temps en temps on neutralise par HCl. Le liq. est ensuite conc. jusqu'à masse pâteuse; on essore et lave à HCl à 50 %. On évapore dans le vide et reprend par l'alcool. On essore et lave encore une fois à l'alcool, puis évapore dans le vide. De 1.400gr. d'ac. acétonedicarbonique on retire 750gr. d'ac. β-oxyglutarique. On y ajoute 650gr. alcool absolu. 92gr. H^2SO^4 et l'on chauffe à reflux au b -m. Le produit est versé sur la glace et l'on sépare l'éther formé. L'ac. régénéré est éthérifié à nouveau et les éthers réunis, distillés dans le vide, sont fractionnés. La plus grande portion passe à 155°-175°; après rectification, elle forme 600gr. de β-oxyglutarate d'éthyle, Eb. 23mm. 156°-157°. On place dans un ballon 100gr. d'éther glutarique puis 60gr. anhydride acétique et chauffe doucement au réfrigérant ascendant pendant 30 min. On dist en allant jusqu'à 245°. La partie passant au-dessus de 160° est fractionnée dans le vide ; la fraction 139°-160° sous 21mm. est refractionnée et réunie à ce qui a passé d'abord à 134°-139°. L'éther glutaconique est encore rectifié; Eb. 16mm. 129°-131°. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 1012-1015; 5/11. Nancy, Inst. Chim. (*A. Granger.*)

E. Blaise, *Méthylation du glutaconate d'éthyle*. Développement d'un mém. paru aux *C. r.*, 1903, 137, 1140; analysé *Rép.*, 1903, 3, 370. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1015-1028; 5/11. Nancy, Inst. Chim. (*A. Granger.*)

E. Blaise, *Condensation du glutaconate d'éthyle*. Mém. paru aux *C. r.*, 1903, 137, 692; analysé *Rép.*, 1903. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1028-1034; 5/11. Nancy, Inst. Chim. (*A. Granger.*)

E. Blaise, *Synthèse de l'acide 2:2-diméthylglutarique*. Mém. paru au *C. r.*, 1903, 137, 1463; analysé *Rép.*, 1903, 3, 464. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1034-1038; 5/11. Nancy, Inst. Chim. (*A. Granger.*)

L. Bouveault, *Préparation de l'acide adipique*. On électrolyse l'éthylsuccinate de Na en sol. méthylique. Une sol. de 23gr. de Na dans 230gr. CH^3OH est additionnée de 100gr. d'anhydride succinique pulvérisé en suspension dans 150gr. CH^3OH soigneusement refroidi. Cette liqueur est introduite dans un flacon retourné dont on a enlevé le fond: le col est fermé par un bouchon traversé par une tige de fer noyée dans Hg, comme cathode. On fait passer le courant en prenant comme anode un serpentin de Pt refroidi par un courant d'eau. Quand l'electrolyse est terminée, la liqueur cesse d'être conductrice. Le liq. alcoolique est distillé et le résidu repris par H^2O, puis à l'éther et lavé avec Na^2CO^3. Après dist. on trouve de l'adipate de méthyle, 60gr. environ. C'est un liq. incolore, fade; Eb. 13mm. 115°, F. 8°. Cet éther, chauffé à l'autoclave à 200° pendant 10h. avec dix fois son poids H^2O, se transforme en ac. adipique. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1038-1043; 5/11. (*A. Granger.*) 68.

L. Bouveault, *Sur les produits secondaires de la préparation électrolytique de l'acide adipique*. L'électrolyse du succinate d'éthyle et de Na, obtenu par dist. dans le vide de la sol. alcoolique, effectuée en sol. aq. donne CO^2 et une huile à odeur fade et douceâtre qui monte à la surface. On décante la couche huileuse, épuise à l'éther la sol. aq. et lave les deux liquides à Na^2CO^3 et H^2O. Par dist. on enlève d'abord l'éther et sous press. réduite, 200-300mm., il passe du propionate renfermant de l'acrylate d'éthyle. On distille ensuite sous 10mm. d'abord au b.-m., puis à feu nu. De 80° à 90° il passe du β-oxypropionate d'éthyle, de 120° à 130° de l'adipate d'éthyle et de 190° à 210° un ac. tribasique $C^{15}H^{26}O^6$, D_0^4 1,072. En opérant avec du succinate de méthyle et de Na en solut. méthylique on a eu, en suivant le processus précédent, de l'adipate de CH^3, puis une huile, Eb. 20mm. 151°, F. 57-58°, formée par du succinate ac. de méthyle, et enfin un liquide huileux, Eb. 20mm. 194°. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1043-1046, 5/11. (*A. Granger.*)

G. Guérin, *Dérivés de l'acide laurique*. Pour préparer l'ac. laurique, on part d'un produit industriel que l'on obtient en purifiant l'huile de coco pour en extraire le beurre. On saponifie 500gr. de corps gras par 150gr. NaOH et 3l. H^2O à l'ébull. On décante les acides gras qui surnagent et les dissout dans l éther. La solut. éthérée, séchée sur Na^2SO^4, est évaporée et les ac. gras sont éthérifiés, puis les éthers fractionnés. Le caprylate de méthyle dist. à 95° sous 20mm.; il se trouve dans les parties inférieures. Le laurate de méthyle, qui forme 65 % du poids des éthers bruts, distille à 148° sous 18mm.; on le traite par KOH en sol. alcoolique. Le laurate de K est décomp. par HCl, puis introduit dans un entonnoir à boule en présence d'éther pour dissoudre tout l'ac. laurique. L'ac. laurique est purifié par crist. dans éth. pétr.; il est blanc, F. 44°. Avec la toluidine ortho, on a un lauro-orthotoluide $C^{11}H^{23}.C(:O).AzH.C^6H^4.CH^3$; F. 81-82°. On peut préparer aussi le paratoluide. Ces deux dérivés se préparent en chauffant 1mol. d'ac. avec la toluidine en excès à 170° tant que H^2O se dégage. En chauffant 7mol. d'ac. laurique avec 1mol. 1/4 de phénylhydrazine à 130°, on a un laurophénylhydrazide, F. 105°. Le chlorure de lauryle se prépare en faisant agir 1mol. de PCl^5 sur 1mol. d'ac. laurique; il faut un excès de PCl^5. On distille ensuite dans le vide et recueille ce qui passe à 135°-140°. En chauffant 2mol. de chlorure de lauryle avec 1mol. de tétrachlorohydroquinone jusqu'à fusion, on obtient la dilauro-tétrachlorohydroquinone, F. 83-84°. Par l'action de Br sur le chlorure de lauryle, on a l'ac. α-bromolaurique. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1117-1124; 5/12. Nancy, Inst. Chimique. (*A. Granger.*)

G. Guérin, *Sur l'acide α-hydroxylaurique*, $C^9H^{19}.CH^2.CHOH.COOH$. L'ac. bromolaurique est chauffé à l'éb. avec 125gr. KOH et 2l. H^2O. On décomp. par HCl et reprend à l'éther. On fait crist. après dissol. dans chlf. et refroid. On a l'ac. α-hydroxylaurique en cristaux blancs, F. 73-74°. Par action directe de Na^2CO^3 sur l'ac., on a le sel de Na; de même on peut obtenir celui de K. Par double décomp., on a le sel de Cu et celui de Pb. Pour préparer l'éther éthylique, on dirige un courant de HCl dans une sol. alcoolique d'ac. hydroxylaurique (2 mol. d'alcool pour 1 mol d'ac.). L'éther est repris par l'éther ordinaire; on refait cristalliser dans éth. pétr., F. 43°. L'ac. oxylaurique, chauffé mol à mol. avec le chlorure d'acétyle, donne l'ac. acétoxylaurique, F. 47°. On l'extrait par éth.-pétr. En partant de l'oxylaurate d'éthyle, on obtient avec le chlorure d'acétyle l'acétoxylaurate d'éthyle, Eb. 13mm. 172-173°. L'aut. a préparé également les oxylauroanilide et oxylauroparatoluide par action directe de l'ac. oxylaurique sur l'aniline ou la paratoluidine, F. 83° et 100°. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1124-1128; 5/12. Nancy. Inst. Chim. (*A. Granger.*)

J.-V. Egorof, *Action du peroxyde d'azote sur les acides non saturés de la série $C^nH^{2n-2}O^2$ (II)*. Traitant par Az^2O^4 une sol. refroidie de crotonate d'éthyle dans l'éther, l'aut. a obtenu une huile épaisse, jaunâtre, qui paraît être un mélange de $C^6H^{10}O^2(AzO^2)^2$ et de $C^6H^{10}O^2AzO^2H$. Avec l'ac. crotonique en sol. dans l'éther de pétrole, Az^2O^4 donne un nitrooxyacide crist.; l'aut. a vérifié que s'il n'intervient aucune trace d'humidité, on n'obtient qu'un liq. huileux; toutefois une quantité d'eau qui serait appréciable produit une décomp. en CO^2, AzO et ac. oxalique. Les crist. sont sol. dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, presque insol. dans l'éther de pétrole, F. 119-121°; la comp. est $C^4H^6O^2AzO^2OH$. Ce corps donne avec l'anhydride acétique un dérivé crist. On l'a réduit par Sn et HCl fumant et on a obtenu un aminooxyacide de comp. $C^4H^9AzO^3 + 0,5H^2O$,

lequel, traité par P rouge et HI à 169° en tubes scellés, a donné un ac. aminobutyrique, qu'on a pu identifier avec l'acide α; il est donc $CH^3.CH^2.CH(AzH^2).CO^2H$. Par conséquent l'ac. aminobutyrique est $CH^3.CH(OH).CH(AzH^2).CO^2H$, et il faut admettre que le nitrooxyacide formé par action de Az^2O^4 sur l'ac. crotonique a la formule $CH^3.CH(OH).CH(AzO^2).CO^2H$.

L'ac. isocrotonique (c'est ainsi que l'aut. désigne l'acide $\begin{matrix} H.C.CO^2H \\ \| \\ CH^3.C.H \end{matrix}$) traité comme le précédent fournit le même produit. Il semble toutefois qu'il se forme d'abord un produit différent qui s'isomérise ensuite. — Ж., 1903, 35, 466. Moscou, Institut agronomique. (*Corvisy.*)

J.-V. Egorof, *Action du peroxyde d'azote sur les acides non saturés de la série* $C^nH^{2n-2}O^2$ (III). L'ac. méthacrylique en sol. dans l'éther de pétrole, traité par Az^2O^4, donne une huile jaune clair, qu'on n'a pas pu faire crist. et qui semble être un mélange de $C^4H^6O^2(AzO^2)^2$ et de $C^4H^6O^2AzO^2OH$. Cette substance, réduite par Sn et HCl comme il a été indiqué pour les ac. acrylique et crotonique, fournit un aminooxyacide crist. $C^4H^9AzO^3$, F. 276° avec décomp., formant un chlorhydrate et un chloroplatinate crist. La réduction par P rouge et HI n'a pas permis d'établir la structure de cet acide. Traité par le réactif de Caro, puis par $FeCl^3$, l'aminooxyacide donne une coloration rouge, ce qui, d'après un travail de Bamberger, indiquerait la présence du groupement $CH^2.AzH^2$; il est donc probable que la formule de cet acide est $CH^2(AzH^2).C(OH)(CH^3).CO^2H$. — Ж., 1903, 35, 482. Moscou, Institut agronomique. (*Corvisy.*)

D. Gauthier, *Combinaison du saccharose avec quelques sels métalliques.* Avec KI on obtient facilement un composé crist. $C^{12}H^{22}O^{11},KI,2H^2O$. On a pu préparer les corps corresp. avec LiCl, LiBr, LiI. $CaBr^2$ donne une combinaison $C^{12}H^{22}O^{11},CaBr^2,3H^2O$; CaI^2 donne un corps analogue. Les sels halogénés de Ba fournissent des composés un peu différents tels que $2C^{12}H^{22}O^{11},BaCl^2,3H^2O$; $2C^{12}H^{22}O^{11},BaBr^2,3H^2O$; $2C^{12}H^{22}O^{11},BaI^2,3H^2O$. — *C. r.*, 1903, 137, 1259-1260; [28/12*]. (*A. Granger.*)

Lowry, *Etudes d'isomérisme dynamique. I. Mutarotation du glucose.* La mutarotation du glucose est indépendante de la présence d'impuretés basiques ou alcalines dans la sol. aq., ce qui est tout à fait différent de ce qui se passe pour le nitrocamphre en sol. de chlf.; l'eau étant un agent ionisant en est peut-être la cause. Mais, d'autre part, le rôle de l'eau dans le cas du glucose est différent; la transformation du glucose dépend d'un phénomène d'hydrolyse réversible, tandis qu'il n'en est pas de même pour le chloroforme dans le cas du nitrocamphre. — *Soc.*, 1903, 83, 1314-1323; Décembre. Londres, Central Technical College, City and Guild Institute, Chem. Dep. (*Ed. Salles.*)

O. Hinsberg, *Sur les lois de tension des systèmes cycliques.* L'étude des corps récemment préparés par l'aut. et Schwantes (*B.*, 36, 4039): fluorubine, quinoxalophénanthrazine, etc., confirme les vues déjà émises : la stabilité et la facilité de réact. d'un syst. cyclique linéaire ou linéaire-angulaire dépend surtout du nombre des liaisons doubles actives (quinoïdes) qu'il contient. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4051-54; 12/12. [25/11]. Freiburg-i.-B., Med. Abt. der Univ. Lab. (*L.*)

G. Ciamician et **P. Silber,** *Actions chimiques de la lumière* (VI). Dans ce mémoire, les aut. exposent les résultats de leurs exp. sur l'action de la lumière sur les composés non saturés.

Acide cinnamique. — Dans les sol. alcooliques, cet ac. se transforme partiellement sous l'action de la lumière dans son éther éthylique; en sol. dans l'éther ou dans l'acétone, il reste inaltéré. Au contraire, si l'ac. cinnamique n'est pas complètement dissous, la partie qui n'est pas dissoute se transforme; ainsi, avec le paraldéhyde, elle se transforme en ac. α-truxillique.

Stilbène. — En sol. dans le benzène, le stilbène se polymérise sous l'influence de la lumière, en donnant un *composé* $(C^{14}H^{12})^2$, qui fond à 163°. A l'état solide, il reste partiellement inaltéré, tandis qu'une partie se résinifie et une autre se transforme en ac. benzoïque. Les aut. admettent qu'il y a oxydation du stilbène avec formation d'aldéhyde benzoïque, qui à son tour se résinifie ou est oxydé avec formation d'ac. benzoïque.

Coumarine. — Ce composé se transforme sous l'action de la lumière dans un polymère qui a probablement la formule $C^{18}H^{12}O^4$ et fond à 262°. L'*hydrodicoumarine* de Dyson est probablement identique avec ce composé.

Acide maléique. — Il se transforme partiellement en ac. fumarique.

Antioximes des nitrobenzaldéhydes. — Elles se transforment dans les synoximes correspondantes. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [11], 528-535; 6/12. Bologne, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

J.-C. Caïn, *Dérivés halogénés du diphényle et du dihydroxydiphényle.* Préparation du 3:3'-dichloro-4:4'-dihydroxyphényle en chlorurant le 4:4'-dihydroxydiphényle, et description d'un certain nombre de dérivés halogénés. — *Proc.*, 1903, 19, 284; 21/12. (*Ed. Salles.*)

J. Sand, *Produits d'addition inorganiques de substances non saturées.* Ce travail a pour but de montrer jusqu'à quel point des mol. inorganiques simples avec doubles liaisons, comme l'oxygène et le bioxyde d'azote, peuvent donner des réactions d'addition, c'est-à-dire possèdent le caractère éthylénique. L'aut. étudie à ce point de vue : 1° Les comb. des sels de mercure avec l'éthylène et ses homologues substitués; 2° Les comb. des sels cobalto-ammoniacaux avec l'oxygène; 3° Les comb. des sels cobalto-ammoniacaux avec le bioxyde d'azote. Une part. des comb. de la 1re et de la 3e classes vérifient la théorie des valences partielles de Thiele. — *A.*, 1903, 329, n° 2, 135-66; 13/10, [15/8]. Munich, Chem. Lab. der k. Akad. der Wiss. (*L.*)

Jul. Sand et **F. Singer**, *Action des sels de mercure sur les alcools et les oximes non saturées.* L'acétate mercurique réagit facil. sur le diméthylhepténol $(CH^3)^2C:CH.CH^2.CH^2.C(OH)(CH^3)^2$; on sursature par KOH, puis, par addition de KI, on obt. : 1° deux iodures isomères, très sol. dans les alcalis, posséd. la form. I d'un *iodure de mercure-diméthylheptanediol;* la forme labile β est une huile claire, facil. transformable dans la forme stable α, F. 124°-125° ; 2° deux autres iodures isomères, très peu sol. dans les alcalis, ayant la form. II d'un *iodure de mercure-diméthylheptène-oxyde;* la forme labile β est une huile claire, transformable dans la forme stable α, F. 108°-110°.

(I) $(CH^3)^2.C(OH).CH(HgI).CH^2.CH^2.C(OH)(CH^3)^2$ — $(CH^3)^2.C.CH.CH^2.CH^2.C(CH^3)^2$, OH sous le premier C, HgI sous CH, OH sous le dernier C

(II) $(CH^3)^2.C.CH.CH^2.CH^2.C(CH^3)^2$, les deux C terminaux reliés par O, HgI sous CH

L'éthylhexénol, traité de la même façon, fournit un *iodure de mercure-éthylhexène-oxyde* (III), F. 44°, qui est un dér. du tétrahydrofurane.

L'allylacétonoxime, traitée comme les corps ci-dessus, doit donner un alcool hypothétique, qui s'anhydrise aussitôt en formant un mercure-isoxazol hydrogéné (IV), F. 122°. Il en est de même

(III) $H^2C.CH.CH^2.CH^2.C.CH^3$, CH et C reliés par O ; HgI sous H^2C, C^2H^5 sous C

(IV) $H^2C.CH.CH^2.CH^2.C.CH^3$; IHg sous H^2C, O sous CH, relié à Az (double liaison sous C)

(V) $(CH^3)^2.C.C.H.CH^2.CH^2.C.CH^3$; HgI au-dessus du second C, O sous le premier C, relié à Az (double liaison sous C)

avec la méthylhepténonoxime, qui fourn. le corps (V). Celui-ci n'a pu être obt. à l'état pur, mis en comb. avec une mol. de HgI^2 (forme α, F. 94° ; forme β, F. 123°) en sol. ac., ou en comb. avec une demi-mol. de HgI^2 en sol. alcaline (forme α, F. 114° ; forme β, F. 150°). — *A.*, **1903**, **329**, n° 2, 166-189 ; 13/10, [15/8]. Munich, Chem. Lab. der k. Akad. der Wiss. (*L.*)

L. Francesconi et **E. Piazza**, *Composés d'argent et de mercure de quelques oximes et transformation des oximes stéréo-isomères.* Par l'action du nitrate d'argent sur la sol. nitrique de l'antibenzaldoxime, de la camphoroxime et de l'isonitrosocamphre, on obtient des composés blancs crist. qui sont formés par la somme de deux mol. d'oxime et une mol. de nitrate d'argent. De même avec le nitrate mercureux on obtient aussi des produits d'addition, dont celui de l'antibenzaldoxime est formé par une mol. de l'oxime et une mol. du sel mercureux; celui de la camphoroxime par une mol. d'oxime et deux de sel mercureux; celui de l'isonitrosocamphre par deux mol. de ce composé et trois de nitrate mercureux.

Les composés d'argent et mercureux des oximes qui peuvent exister sous deux formes tautomères, traités par les alcalis et ensuite par CO^2, donnent les oximes stéréo-isomères.

Les aut. font des hypothèses sur la constitution de ces composés. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], **12**, [II], 128-135 ; 2/8. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Louis Meunier, *Action de l'acide carbonique sur les solutions aqueuses d'aniline en présence des nitrites.* En faisant passer un courant de CO^2 pur dans une sol. aq. contenant une mol. de $NaAzO^2$ pour 2 mol. de $C^6H^5.AzH^2$, on peut transformer presque intégralement l'aniline en diazoamidobenzène. En remplaçant $NaAzO^2$ par $AgAzO^2$, il se produit le sel d'Ag du diazoamidobenzène. CO^2 réagit en donnant du carbonate d'aniline, qui se transforme par double décomp. en azotite d'aniline, qui par perte de 1 mol. H^2O passe à l'état de nitrosamine $C^6H^5.AzH.AzO$, puis de tautomère diazoïque $C^6H^5.Az:Az:OH$, qui agit sur l'aniline non carbonatée. Il ne peut se produire de sel de Na du diazoamidobenzène, car ce sel s'altère immédietement en contact de H^2O. — *C. r.*, **1903**, **137**, 1264-1266 ; [28/12*]. (*A. Granger.*)

Jul. Sand et **F. Singer**, *Le bioxyde d'azote et le réactif de* Grignard. Le bioxyde d'azote réagit sur le bromobenzènemagnésium avec form. de phénylnitrosohydroxylamine : $O:Az.Az:O \rightarrow O:Az.Az(C^6H^5)(OMgBr) \rightarrow O:Az.Az(C^6H^5)(OH)$. Ce corps fond à 59°. On obt. de même la méthylnitrosohydroxylamine, caract. par son sel de cuivre $(CH^3.Az^2O^2)^2Cu + 1/2\ H^2O$. — *A.*, **1903**, **329**, n° 2, 190-94 ; 13/10, [15/8]. Munich, Chem. Lab. der k. Akad. der Wiss. (*L.*)

Al. Eibner, *La question de l'existence des aniles stéréoisomères de* W. von Miller *et* J. Plöchl. L'aut. a montré précéd. (*A.*, 318, 58) que les deux aniles stéréoisomères obt. par W. von Miller et J. Plöchl par l'act. de l'acétaldéhyde sur l'aniline ne sont pas des dér. secondaires tertiaires, mais bis-secondaires, et que leur isomérie ne repose pas sur la double liaison C:Az, mais sur la double liaison éthylénique C : C (I).

(I) $H^3C.CH$ ——— CH ; sous $H^3C.CH$: $H.Az.C^6H^5$; sous CH (double liaison) : $HC.AzH.C^6H^5$

(II) $H^3C.CH^2.CH - CH(CH^3) - CH$; sous CH (double liaison) : $H.Az.C^6H^5$; sous le dernier CH (double liaison) : $Az.C^6H^5$

L'aut. a examiné, d'autre part, la base de Sender, obt. par l'act. de l'ald. propylique sur l'aniline, et il a reconnu qu'elle const. un dér. sec.-tert., de form. (II). L'existence de comb. du type von Miller-Plöchl est donc possible, mais l'aut. n'a pu jusqu'à présent obt. un isomère du corps (II). — *A.*, **1903**, **329**, n° 2, 210-24 ; 13/10, [21/7]. Munich, Org. chem. Lab. der k. techn. Hochschule. (*L.*)

Eug. Bamberger, *Sur l'isomérie des diazotates.* D'après l'aut., les recherches récentes de J. von Zawicki (*B.*, **36**, 3336) sur les électrolytes amphotères montrent qu'il n'est pas nécessaire de supposer l'existence de trois isomères de form. $C^6H^5Az^2OH$, mais de deux seulement : l'hydrate de

diazonium $C^6H^5.Az(OH)$: Az, et l'hydrate d'isodiazobenzène $C^6H^5.Az:Az.OH$, le premier pouvant, comme électrolyte amphotère, former à la fois des sels avec les bases et les acides. C'est une confirmation des vues développées autrefois par l'aut. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4054-55; 12/12, [25/10]. Zurich, Anal-chem. Lab. des eidgen. Polyt. (*L.*)

P. Jacobson, G. Franz et **F. Hoenigsberger,** *Sur la réduction acide de l'o-éthoxy- et du m-méthoxy-azobenzène.* Les aut. ont étudié la réduct. acide d'azoïques substit. par des groupes éthoxy et méthoxy respect. en ortho et en méta; il ne se forme pas de bases semidiques, mais une gr. quant. de bases benzidiques.

L'o-éthoxy-azobenzène, $C^6H^5.Az^2.C^6H^4.OC^2H^5$, F. 43°-44°, réduit par $SnCl^2$ et HCl dans l'alcool, fourn. de l'*o-éthoxybenzidine*, $AzH^2.C^6H^4.C^6H^3(AzH^2)(OC^2H^5)$, F. 139°. Les aut. en ont prép. plus. dériv en part. l'éthoxydiphénylène-bis-phénylthio-urée, $C^2H^5O.C^{12}H^7(AzH.CS.AzH.C^6H^5)^2$, par combin. avec l'isocyanate de phényle. Par diazotation, elle fourn. l'*o-éthoxydiphenyle*, $C^2H^5O.C^6H^4.C^6H^5$, F. 34°.

Le m-méthoxy-azobenzène donne de même la *m-méthoxybenzidine*, F. 103°-103°,3, qui conduit par diazotation au *m-méthoxydiphenyle*, F. 29°. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4069-82; 12/12, [24/11]. Berlin. (*L.*)

P. Jacobson et **A. Loeb**, *Sur les combinaisons de la série méta du diphényle et la constitution des bases diphényliques provenant des combinaisons hydrazoïques parasubstituées.* Les aut., en faisant réagir le sel de K de la m-nitraniline isodiazotée sur le benzène en présence de $CH^3.COCl$, ont obt le *m-nitrodiphényle* d'après l'équ. : $AzO^2.C^6H^4.Az:AzOK + C^6H^6 + CH^3COCl = AzO^2.C^6H^4.C^6H^5 + Az^2 + KCl + CH^3.CO^2H$. Le nouveau corps crist. en feuillets quadratiques j. clair, F. 61°. Il est réd. par Zn + HCl en *m-aminodiphényle*, F. 30°. Cette dernière, par diazotation et décomp. par H^2SO^4 bouillant, fourn. le *m-oxydiphényle*, aig. blanches, F. 78°.

Les aut. ont étudié, d'autre part, les bases diphényliques $C^{12}H^7R(AzH^2)^2$ qui se prod. dans la transpos. des hydrazoïques parasubstitués $R.C^6H^4.AzH.AzH.C^6H^5$. Ils montrent : 1° que ces bases contiennent le substit. R en méta par rapport au point d'attache des deux noyaux benzéniques; 2° qu'elles contiennent un groupe amidé en para par rapport au point d'attache dans le noyau qui ne renferme pas le substit. R; 3° qu'elles renferment leurs deux groupes amidés en position 2:4'. Deux form. sont donc possibles pour ces bases :

(I) [formule : deux noyaux benzéniques liés; R et AzH^2 sur le premier, AzH^2 sur le second] (II) [formule : R et AzH^2 sur le premier noyau, AzH^2 sur le second]

La première est exclue par le fait que si R = OH, on aurait un o-aminophénol qui donnerait par acylation une comb. anhydride, ce qui ne se produit pas. Les bases diphényliques possèdent donc la form. II. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4082-93; 12/12, [24/11]. Berlin, Lab. im Hofmann-Hause. (*L.*)

P. Jacobson et **F. Hoenigsberger,** *Sur le m-oxyazobenzène et la constitution des corps para-oxyazoïques.* Le m-oxyazobenzène était jusqu'à présent inconnu Les aut. sont parvenus à le prép. par la voie suivante : L'o-anisidine et l'o-phénétidine se comb. avec le diazobenzène dans cert. cond. pour former la benzène-azo-o-anisidine, $C^6H^5.Az:Az.C^6H^3(AzH^2)(OCH^3)$, F. 110°,5-111°,5, ou la benzène-azo-o-phénétidine, F. 109°-110°,5. Celles-ci, par diazotation et décomp. par H^2SO^4, changent leur AzH^2 contre H en donnant le 3-méthoxy-azobenzène $C^6H^5.Az:Az.C^6H^4(OCH^3)$, F. 32°,7-32°,8, et le 3-éthoxy-azobenzène, F. 63°,5-64°. Ces éthers, saponifiés par $AlCl^3$, produisent tous deux le *m-azoxybenzene*, $C^6H^5.Az:Az.C^6H^4.OH$, crist. de l'eau ch. en fines aig. jaune canari, s'amollissant à 112°, fondant à 112°-114°, le liq. devenant clair à 117°; son dér. acétylé fond à 67°,5, le dér. benzoylé à 91°,5-92°.

Les aut. ont ensuite comp. le méta avec l'ortho et le p-oxyazobenzène aux points de vue de la form. des sels avec les bases et les ac., de la cryoscopie et des prod. de réduction.

Le m-oxyazobenzène, par réduct. en sol. acétique alcool., fourn. le *m-oxyhydrazobenzène*, $HO.C^6H^4.AzH.AzH.C^6H^5$, F. 126°-126°,5; en sol. chlorhydrique, par réduct. avec $SnCl^2$, il se forme la *m-oxybenzidine* $(OH)(AzH^2)C^6H^3.C^6H^4AzH^2$, F. 226°-227°. Par copulation avec le p-bromodiazobenzène, le m-oxyazobenzène fourn. le 3 benzèneazo-4-p-bromobenzèneazophénol, $HO.C^6H^3(Az^2.C^6H^5)(Az^2.C^6H^4Br)$, se décomp. vers 115°, donnant un dér. benzoylé, F. 175°-176°,5.

De l'ensemble de leurs recherches, les aut. concluent que les corps p-oxyazoïques sont de vrais azoïques non seulement sous forme de sels métall., d'éthers alkyliques ou de dér acylés, mais encore sous forme de comb. libres et de prod. d'add. avec les acides. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4093-4123; 12/12, [Nov.]. Berlin, Lab. im Hofmann-Hause. (*L.*)

P. Jacobson et **F. Hoenigsberger**, *Contribution à la connaissance des diaminophénols.* En chauff des quant mol. d'ald. anisique avec le 2-amino-5-nitrophénol à 160°, on obt. le 2-p-méthoxybenzalamino-5-nitrophénol, $(CH^3O.C^6H^4.CH:Az)C^6H^3(AzO^2)(OH)$, F. 160°-161°; traité par C^2H^5Br et une sol. de Na dans l'alc. abs., celui-ci se transf. en 2-amino-5-nitrophénétol, $(AzH^2)C^6H^3(AzO^2)(OC^2H^5)$, aig j., F. 91°; enfin ce dernier, traité par $SnCl^2$ et HCl, est réduit en diaminophénétol; son dér. dibenzoylé $(C^6H^5.CO.AzH)^2C^6H^3(OC^2H^5)$ fond à 213°. Par réduct. du 3-nitro 4-aminophénol et trait. avec le chlorure de benzoyle, on obt. le benzoate de 3:4-bisbenzaminophénol $(C^6H^5.CO.AzH)^2.C^6H^3(O.COC^6H^5)$, F. 225°. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4124-26; 12/12, [2/12]. Berlin, Lab. im Hofmann-Hause. (*L.*)

Fréd. Reverdin et **Pierre Crépieux,** *Chloruration de la para-amido et de la p-oxy-o'-p'-dinitrodiphénylamine au moyen du chlorate de soude et de l'acide chlorhydrique.* En ajoutant à

une solut. refroidie à 20°, contenant 10gr. de p-oxy-o'-p'-dinitrodiphénylamine dans 250cc. d'ac. acét. à 90 %, 15cc. d'une solut. de 5gr. $NaClO^3$, puis 25cc. HCl à 21° B., on voit se former un ppté brun; en même temps, la t. monte à 35°-40°. Le ppté devient jaune, surtout par agitation ; il crist. en aig. feutrées, F. 219°-220°, sol. dans l'acétone, bzn., chlf. et ac. acét. C'est la m-m-dichloro-p-quinone-o'-p'-dinitrophénylimide, $C^6H^2Cl^2OAzC^6H^3(AzO^2)^2$. Le même corps prend naissance quand on part de la p-amido-o'-p'-dinitrodiphénylamine. La quinone dichlorée dont nous venons de parler se combine avec l'aniline ; elle réagit aussi avec AzH^3 en présence d'alcool pour donner un composé très sol. dans Na^2CO^3. En abandonnant à froid la quinone-imide dichlorée dans 10 p. H^2SO^4, il se forme de la p-oxy-m-m-dichloro o'-p'-dinitrodiphénylamine, F 207°, en même temps de la dichloroquinone et de la dinitraniline. En opérant la chloruration de la p-oxy ou de la p-amido o'-p'-dinitrodiphénylamine en solut. dans ac. acét à 80 % avec des quantités moindres de HCl et $NaClO^3$, il se forme de la m-m-dichloro-p-oxy-o'-p'-dinitrodiphénylamine, F. 207°. La composition de l'oxydichloro-dinitro diphénylamine dont il vient d'être question a été établie en identifiant ce produit avec celui obtenu par condensation du chlorodinitrobenzène (1:2:4) avec le dichloraminophénol (1:2:4:6). Quand on fait réagir $NaClO^3$ et HCl en plus grand excès sur la p-amido-o'-p'-dinitrodiphénylamine en solut. dans ac. acét. cristallisable, les aut. ont obtenu un dérivé plus chloré qui pourrait être une trichloroquinone. En soumettant à l'action de $NaClO^3$ et HCl la p-acétoxy-p'-dinitrodiphénylamine et la p acétamido-o'-p'-dinitrodiphénylamine, on a les deux dérivés chlorés dont le premier est la p-acétoxymonochloro-o'-p'-dinitrodiphénylamine $C^6H^3(OC^2H^3O)Cl.AzHC^6H^3(AzO^2)^2$. Quand on essaie de chlorer par la même méthode l'o et la p-méthoxy, ainsi que les o et p-éthoxy-o'-p -dinitrodiphénylamines, il y a saponification des groupes éthoxy et méthoxy avec les composés para Les dérivés ortho ont donné l'o-éthoxy-dichloro-o'-p'-dinitrodiphénylamine $C^6H^2\ OC^2H^5.Cl^2Az.C^6H^3.(AzO^2)^2$, F. 185°-186°, sol. dans l'acétone, l'ac. acét., bzn. et chlf. et l'o-méthoxydichloro-o'-p'-dinitrodiphénylamine, F. 206°-207°, ayant les mêmes solubilités. En chlorant l'α et la β-naphtyl-o'-p'-dinitrophénylamines, on a l'α naphtyldichloro-o'-p'-dinitrophénylamine, F. 179° et la β-naphtyl monochloro-o'-p'-dinitrophénylamine, F. 206°. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1054-1055 ; [5/11]. (*A. Granger.*)

L. Bouveault, *Action de l'oxygène sur les dérivés organo-halogéno-magnésiens.* En préparant de l'ac. hexahydrobenzoïque, en faisant agir CO^2 sur les dérivés halogéno-magnésiens du cyclohexane, on a un rendement de 80 % de la théorie. Il reste 20 % d'un produit neutre que la dist fractionnée ramène à former un liq. Eb. 13mm. 73°, constitué par de l'hexahydrophénol, identifié par son phényluréthane. Cette formation provient de l'action de O sur la combinaison magnésienne. L'aut. a vérifié la réact. $R.Mg.X + O = R.O.Mg\ X$ en partant du chlorure de benzyle. Il a préparé par act. de Mg, puis traitement par O sec, $C^6H^5.CH^2O.MgCl$ qu'il a transformé en alcool benzylique. Il y a dans cette réaction un mode de transformation utilisable pour obtenir des alcools et des phénols. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1051-1054 ; 5/11. (*A. Granger.*)

Gellert Alleman. *Recherche sur le sulfate de paratoluènediazonium et sur l'action de l'acide sulfurique sur l'éther méthylique du para-crésol.* Quand le sulfate de paradiazotoluène est décomposé à la pression ordinaire avec l'alcool méthylique en présence des composés formés durant la diazotation, des réactions méthoxylées et hydrogénées ont lieu, ces dernières cependant à un très petit degré. Quand le paraméthoxytoluène est traité par l'acide sulfurique, il n'entre dans le composé qu'un résidu sulfurique et le groupe sulfonique prend la position méta. Quand l'ac. paraméthoxymétatoluènesulfonique est fondu avec KOH à une temp. relativement basse, il se forme le parahydroxymétatoluènesulfonate de K; à une temp. plus élevée, il paraît se former l'homopyrocatéchol. Quand on oxyde avec le permanganate de potassium la paraméthoxymétatoluènesulfonamide, on obtient l'ac. paraméthoxymétasulfaminebenzoïque. Quand cet ac. est fondu avec KOH, on obtient l'ac. parahydroxymétasulfaminebenzoïque ; si on prolonge la fusion à haute temp., on obtient l'ac. protocatéchique. — *Am.*, 1904, 31, n° 1, 24-45 ; Janvier. (*E. Theulier.*)

P. Brenans, *Sur un nouveau phénol triiodé.* On part du nitrobenzène triiodé 1:3:5:6. L'orthonitronitraniline iodée $AzH^2.C^6H^2I^2.AzO^2$ 1:4:6:2 est dissoute (30gr.) dans 120 gr. H^2SO^4. La solut. est versée dans 125 cc. d'H^2O glacée ; le sulfate se ppte très divisé. Au mél. refroidi, maintenu vers 5°, on ajoute 5 gr. 75 de $NaAzO^2$ dans 50cc. d'eau et on laisse la t. remonter vers 15°. On verse alors goutte à goutte une solut. conc. de 13gr. KI ; la réact. est achevée en chauffant peu à peu vers 60°. Le ppté total est purifié par dissol. dans l'alcool bouillant ; à froid, il se dépose $AzO^2.C^6H^2I^3$ 1:3:5:6, F. 124°. Ce corps est réduit par $SnCl^2$ (20 gr. de dérivé nitré pour 28 gr. de métal). On maintient à l'éb., dist. l'alcool et entraîne le reste à la vapeur d'eau. Le produit de la réact. est additionné de lessive alcaline ; la base est lavée et dissoute dans l'alcool chaud. Cette amine cristallise à froid, F. 116°. L'aniline triiodée est alors diazotée. On dissout, dans 40cc. H^2SO^4 refroidi vers 0°, 0gr.,75 de $NaAzO^2$, puis 4gr.,71 de triiodoaniline. On verse, après agitation pendant 2 h. sans refroidir, sur 120 gr. de glace pilée. La liqueur est portée peu à peu à 60°, puis à l'éb. par un courant de vap. H^2O qu'on fait arriver dans le récipient muni d'un réfrigérant à reflux. On abandonne au refroidissement au bout de 30 m. La masse est purifiée par dissolution dans un alcali étendu. On ppte par HCl et redissout à chaud dans l'ac. acét. étendu bouillant. Le phénol triiodé cristallise. — *C. r.*, 1903, 137, 1065-1067 ; [14/12*]. (*A. Granger.*)

Gab. Bertrand, *Sur l'oxydation du gayacol par la laccase.* La laccase transforme le gayacol, par oxydation, en une poudre rouge formée de cristaux fins, insol. dans H^2O, peu sol. dans l'alcool et l'éther, un peu plus dans bzn., solub. surtout dans chlf. et ac. acét. Cette matière résulte de l'union de 4 mol. de gayacol ayant perdu chacune 2 at. de H ; c'est une tétragayacoquinone, que Zn et l'ac. acét. réduisent en tétragayacohydroquinone, F. 115-120°. La laccase peut provoquer uniquement l'oxydation, comme dans le cas de l'hydroquinone qu'elle transforme en quinone, soit l'oxydation et la condensation des corps sur lesquels elle agit. — *C. r.*, 1903, 137, 1269-1272 ; [28/12*]. (*A. Granger.*)

R. Delange, *Transformation de la benzophénone en triphénylcarbinol.* En chauffant la benzophénone avec KOH, il se produit du triphénylcarbinol. On opère vers 170° pendant 20 heures pour 200gr. de matières mélangées à poids égaux. On reprend par H^2O et l'on a une liqueur alcaline qui, extraite à l'éther, lui abandonne le triphénylcarbinol ; F. 159° et Eb. 365°. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1131-1132 ; 5/12. (*A. Granger.*)

W. L. Jennings, *Sur la constitution de la rosaniline et de la p-rosaniline.* La fuchsine, traitée par NaOH, donne un ppté rouge-brun, qui se dissout en grande partie à l'ébull. ; la solut. filtrée laisse crist. par refroid. des aig. incol. de rosaniline. Celle-ci, d'abord séchée à 115°, est chauffée à 200° jusqu'à poids constant ; elle perd de l'eau et se transf. en une subst rouge-sombre, sol. dans l'acétone, mais incrist., qui est l'anhydride du p-triaminodiphényltolylcarbinol. Cet anhydride, dissous dans HCl et évap. au b.-m., se retransforme en fuchsine.

La p-rosaniline du commerce, soumise aux mêmes opérations, fournit un anhydride analogue, qui se dissout dans HCl en reformant de la parafuchsine. Ces réactions sont une nouvelle preuve de la form. quinoïde de la rosaniline et de la p-rosaniline. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4022-26 ; 12/12, [20/10]. Worcester (Mass.), Polytechnic. Inst. (*L.*)

J. Herzig et **F. Wenzel**, *Sur les éthers et les homologues de l'aldéhyde phloroglucique.* En traitant par le diazométhane l'aldéhyde phloroglucique prép. d'après le proc. de Gattermann, on n'obt. que l'éther diméthylique, F. 70-71°, tandis que l'éther monométhylique se prépare en appliquant à l'éther monométhylique de la phloroglucine la synthèse aldéhydique de Gattermann. L'éther diméthylique donne par méthylation subséquente avec KOH et CH^3I l'éther triméthylique, F. 118°, qui peut s'obt. égal. par l'introd. du groupe aldéhyde dans l'éther triméthyl. de la phloroglucine. Il se cond. avec l'ac. malonique en présence de pyridine pour fournir un ac. 2:4:6-triméthoxycinnamique, F. 218°. Oxydé par $KMnO^4$, il donne l'ac. triméthoxyphloroglucinecarbonique, F. 142-144°, dont l'éther méthylique fond à 67-70° et l'éther éthylique à 77-78°.

La méthyl. et la diméthylphloroglucines se laissent facil. transf. dans les aldéhydes corresp., corps crist. qui se décomp. respectiv. à 130° et à 190°. Leurs dér. pentaacétylés fondent respect. à 144-145° et 152-153°. Les deux ald., traités par KOH et CH^3I, fourn. le même corps, bien crist., qui semble être un ald. tétraméthylphloroglucique. — *M.*, 1903, 24, n° 10, 857-80 ; Décembre. Vienne, I Chem. Lab. der k. k. Univ. (*L.*)

J. Herzig et **F. Wenzel**, *Sur les éthers-esters des acides β-résorcylique, orsellique et orcinecarbonique.* D'après Gregor et A. G. Perkin (*B.*, 28, 1051), l'ester-éther monoéthylique de l'acide β-résorcylique, F. 53-54°, n'existerait que sous forme cétonique, car il est insol. dans les alcalis et ne se laisse plus alkyler. Ce n'est pas tout à fait exact ; au point de vue de la solub. dans les alcalis, il y a d'ailleurs une certaine différence entre l'éther méthylique et l'éther éthylique.

Les règles constatées dans l'alkylation des ac. carboniques de la phloroglucine, de l'ac. gallique et de l'ac. pyrogallolcarbonique par le diazométhane se vérifient aussi pour les ac. β-résorcylique, orsellique et orcinecarbonique. Ni les acides-éthers orselliques et orcinecarboniques, ni l'ester de l'ac. orsellique, ni l'ac. orcinecarbonique ne donnent eux-mêmes des mat. col. orcéiniques. Ont été prép. : ester méthylique de l'ac. orcine-carbonique, F. 98-99° ; éthers mono et di-méthyliques de cet ester, F. 95-97° et F. 80-84° ; ester méthylique de l'ac. orsellique, F. 139 ; éthers mono- et di-méthyliques de cet ester, F. 63-65° et 31-37°.

Par méthylation de l'ac. β-résorcylique, on obt. l'éther monométhylique de son homologue, l'ac. méthylrésorcylique, F. 210° ; celui-ci dérive de la v-méthylrésorcine, qui a été égal. préparée (son dér. benzoylé fond à 101-103°).

Par alkylation de l'ac. orcine-carbonique par CH^3I et Na, on obt. des dér. intéressants de l'orcine secondaire, en particulier une tétraméthylorcine

$$(CH^3)^2C\left\langle\begin{array}{l}CO-C(CH^3)^2\\CO-CH=\!=\end{array}\right\rangle C.CH^3$$

F. 59-62°. — *M.*, 1903, 24, n° 10, 881-914 ; Décembre. Vienne, I Chem. Lab. der k. k. Univ. (*L.*)

L. Vanzetti, *Sur l'acide vératroylformique et sur son produit de réduction.* L'ac. vératroylformique, (3:4) $(CH^3O)^2.C^6H^3.CO.COOH$, a été obtenu par l'aut. et Koerner en oxydant avec le permanganate de potassium en sol. alcaline le diméthylolivile. On peut le purifier par le moyen de son produit d'addition avec le bisulfite de sodium ; il crist. en petites aig. blanches, F. 138-139°, peu sol. dans l'eau et dans le benzène, sol. dans l'éther. Il se transforme par fusion avec les alcalis en ac. protocatéchique, par oxydation avec l'ac. chromique en ac. vératrique, et par l'action de la chaleur en ac. vératrique et en méthylvanilline. Il forme des sels stables, dont l'aut. a analysé les suivants : $C^{10}H^9O^5K$; $C^{10}H^9O^5Ag$; $(C^{10}H^9O^5)^2Cu + 5H^2O$.

En réduisant l'ac. vératroylformique par l'amalgame de sodium, il additionne deux atomes d'H en donnant l'*ac. 3:4-biméthoxyglyoxylique* $(CH^3O)^2.C^6H^3.CHOH.COOH$. Celui-ci cristallise du bzn. bouillant en écailles blanches brillantes F. 105°, très sol. dans l'eau et dans l'éther ; il forme des sels alcalins très sol. dans l'eau ; le sel de baryum est sol., celui d'argent est peu sol., les sels de cuivre et de plomb sont insol. dans l'eau. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [11], 629-635 ; 20/12 : [6/12]. Milan, Ecole royale sup. d'agric. (*Rossi.*)

L. Baïdakovsky, *Synthèse de l'acide anisyloxypivalique.* L'aut. fait agir sur le couple Zn-Cu un mélange d'ald. anisique et d'α-bromisobutyrate d'éthyle ; décomposant par H^2O le produit de la réact., on obtient l'éther éthylique de l'ac. anisyloxypivalique :

(I) $(CH^3)^2CBr.COOC^2H^5 + Zn = (CH^3)^2.C(ZnBr).COOC^2H^5$

(II) $(CH^3)^2C(ZnBr).COOC^2H^5 + C^6H^4(OCH^3)COH = C^6H^4(OCH^3).CH(OZnBr).C(CH^3)^2.COOC^2H^5$

(III) $C^6H^4(OCH^3).CH(OZnBr).C(CH^3)^2.COOC^2H^5 + H^2O = C^6H^4(OCH^3).CH(OH).C(CH^3)^2.COOC^2H^5 + Zn(OH)Br.$

L'éther crist. en fines aiguilles, F. 71°. Par saponification, on obtient l'acide, F. 110-111°. On en a préparé les principaux sels; tous sont sol. dans l'eau chaude, peu sol. dans l'eau froide; ils crist., excepté le sel de Fe qui forme une masse floconneuse. Par dist. de l'oxyacide avec SO^4H^2, il se forme l'éth. méthylique de l'isobuténylphénol $(CH^3O)C^6H^4.CH:C(CH^3)^2$ [Eb. 234-235°], les ac. anisique et isobutyrique, CO^2, H^2O. Il se forme les mêmes produits en chauffant l'oxyacide à 100° avec HCl, HI, SO^4H^2 à 50 °/₀ en tubes scellés. Avec CH^3I en tube scellé à 110°, on obtient de l'iodure de méthyle et de l'isobuténylphénol $(OH)C^6H^4.CH:C(CH^3)^2$, Eb. 236°. On a utilisé cette réact. pour déterminer la quantité de groupes CH^3O. L'oxyacide, traité par MnO^4K en sol. à 1 °/₀ et à 5 °/₀, reste en partie inaltéré; l'autre partie est oxydée en ac. anisique et ac. isobutyrique. Comme il est possible que cet oxyacide soit un mélange de deux isomères, on en a préparé le sel de strychnine : on a obtenu deux formes crist., l'une F. 90°, l'autre F. 190°. Ces deux sels ont la même comp. et fournissent un même acide p-anisyloxypivalique, F. 130°, tandis que l'ac. primitif fond à 110°. L'étude de ces acides est continuée. — Ж., 1903, 35, 488. Kief, Université. (*Corvisy.*)

J.-J. Sudborough et **W. Roberts**, *Acides benzoïques diortho-substitués. V. Formation de sels en partant d'acides benzoïques ortho-substitués et de bases organiques.* Les aut. ont préparé différentes amines tertiaires mono et diortho-substituées et ont trouvé qu'elles pouvaient se combiner à des ac. benzoïques diortho-substitués forts. Ils ont de plus obtenu des sels acides contenant 2 mol. d'acide pour 1 mol. de base en partant d'ac. monobasiques et de bases monoacides. — *Proc.*, 1903, 19, 286; 31/12. (*Ed. Salles.*)

A. Sabanéief et **E. Rakovsky**, *Sur les isonitriles cycliques et leurs dérivés.* Pour préparer le dithio-oxanile avec un rendᵗ satisfaisant, on opère sur de petites quantités : A 62gr. de KOH dissous dans 340cc. d'alcool abs. et refroidi, on ajoute peu à peu un mélange de 23,6cc. de tétrabromure d'acétylène et de 40cc. d'aniline, et ensuite 56gr. de S en fleur; on étend de 1800cc. d'eau et on filtre, puis on traite par un cᵗ de CO^2 ou bien par HCl faible. On obtient des flocons jaunes ou rouges et une huile épaisse jaune-rouge. Le solide est digéré dans l'alcool méthylique, puis lavé à l'éther et desséché dans le vide. En traitant l'huile par l'alcool méthylique, on sépare encore du dithio-oxanile. Ce corps est une poudre jaune, crist. en petites aiguilles; il s'altère par la chaleur; il fond vers 128-129° et donne un liquide noir. Il est peu sol. dans les alcools méthylique et éthylique, dans l'éther, le benzène, un peu plus sol. dans CS^2, le chloroforme. L'analyse indique la formule $C^8H^5S^2Az$. Traité par Cu pulvérulent, vers 150-200°, le dithio-oxanile perd S et donne le dicyanostilbène ou nitrile de l'ac. diphénylmaléique; le rend. est faible parce que le dithio-oxanile se décomp. notablement à cette températ.; la formation s'exprime par les éq. :

$$\begin{matrix}SC\\ |\\ SC\end{matrix}\!>\!Az.C^6H^5 - S^2 = \begin{matrix}C\\ |||\\ C\end{matrix}\!>\!AzC^6H^5 = C^6H^5C\!<\!\begin{matrix}Az\\ \|\\ C\end{matrix} \qquad 2C^6H^5C\!<\!\begin{matrix}Az\\ \|\\ C\end{matrix} = \begin{matrix}C^6H^5.C.CAz\\ \|\\ C^6H^5.C.CAz\end{matrix}$$

— Ж., 1903, 35, 461. Moscou. Université. (*Corvisy.*)

L. Bouveault, *Sur l'aldéhyde hexahydrobenzoïque, l'hexahydroacétophénone et l'alcool secondaire correspondant.* L'oxydation de l'alcool hexahydrobenzylique par H^2SO^4 et $K^2Cr^2O^7$ donne l'aldéhyde hexahydrobenzylique avec un faible rendement par suite de la formation d'ac. hexahydrobenzoïque et d'hexahydrobenzoate d'hexahydrobenzyle. Liq. incolore, Eb. 159°, D_0^4. 0,945. L'hexahydrobenzène monochloré, traité par Mg, puis, après réact., par l'aldéhyde ordinaire, donne le méthylcyclohexylcarbinol $C^6H^{11}.CH(OH).CH^3$; liq. épais, Eb. 11mm. 87°; D_0^4. 0,942. Son oxydation par le mél. chromosulfurique fournit facilement l'hexahydroacétophénone $C^6H^{11}.CO.CH^3$, liq. incolore, Eb. 12mm., 68°; D_0^4. 0,937. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1049-1051; 5/11. (*A. Granger.*)

Léon Brunel, *Préparation d'alcools hydro-aromatiques.* Le phénol se transforme en cyclohexanol par passage dans le tube à Ni chauffé à 170-175° avec un courant de H de 250cc. à la minute. Le thymol à 180-185° est transformé en hexahydrothymol $C^{10}H^{19}.OH$; liq. sirupeux, incolore, à odeur de menthe, insol. dans H^2O, Eb. 214°. Ce doit être un stéréoisomère du menthol. Le carvacrol hydrogéné à 195-200°, passe à l'état d'hexahydrocarvacrol $C^{10}H^{19}.OH$, liq. sirupeux, incolore, d'odeur de thym, insol. dans H^2O, Eb. 218-219°. — *C. r.*, 1903, 137, 1268-1269; [28/12*]. (*A. Granger.*)

J. Minguin, *Stéréoisomérie dans les éthers camphocarboniques substitués et l'acide méthylhomo-camphorique. Acide éthyl-camphocarbonique.* En méthylant le camphocarbonate de méthyle, on obtient un méthylcamphocarbonate α, F. 85°, $[\alpha]_D + 17°25'$ dans l'alcool. Ce corps est accompagné d'un liquide qui, après lavage par KOH étendue, se prend en masse à basse t. Cette masse crist. essorée donne un liq.; Eb. 13mm., 135-140°; $[\alpha]_D + 75°$ dans l'alcool. C'est le stéréoisomère β. La masse crist. obtenue est un mél. des corps α et β. Avec C^2H^5I on arrive à deux éthylcamphocarbonates isomères : l'un solide F. 66° et $[\alpha]_D + 58°$, l'autre liq. $[\alpha]_D + 87°,8$. En soumettant le camphre cyanométhylé à l'action de KOH alcoolique, on a un ac. méthylhomocamphorique α : F. 178-180°; $[\alpha]_D + 38°,12$. La saponification du méthylcamphocarbonate de méthyle donne, en même temps que du méthylcamphre, le sel de Na d'un acide β, F. 145° et $[\alpha]_D + 38°,12$. En voulant préparer l'ac. éthylhomocamphorique β, par saponification à 220° de l'éther éthylcamphocarbonate de méthyle, l'aut. est tombé sur de l'ac. éthylcamphocarbonique. — *C. r.*, 1903, 137, 1067-1069; [14/12*]. (*A. Granger.*)

V.-O. Brykner et **E. Wagner**. *Sur le bornylène.* Le terpène fourni par le xanthogénate du bornéol est le bornylène, car, par $KMnO^4$, il donne de l'ac. camphorique. Le bornylène est transformé

(plus difficil. que le camphène) par l'ac. acétique additionné de SO^4H^2 en un éther inactif, Eb. 229-230° sous 755 mm. ou 103-104° sous 12mm.,3 ; $D^0_0 = 1.001$; $D^{20}_0 = 0,984$. La saponification de cet éther donne un bornéol β, F. 203-204°, dont les crist. ont une double réfract. plus forte que celle du bornéol, mais moindre que celle de l'iso-bornéol. Avec MnO^4K neutre, le bornéol β forme un ac. camphorique, F. 203°,5, et un camphre β, F. 160-161°, Eb. 207-208°, dont l'oxime crist. en tables rhombiques transparentes, F. 119-119°,5, et donne avec CH^3COCl un comp. crist., F. 109-110°; la semi-carbazone du camphre-β crist. en petites aiguilles, F. 201-202°. Les formules du bornéol-β et du camphre-β seraient :

```
        CH                     CH                      CH
CH2           CHOH    CH2            CO      CH2            COOH
   CH3.C.CH3      →      CH3.C.CH3      →       CH3.C.CH3
CH2           CH2     CH2            CH2     CH2            COOH
         C                      C                       C
         CH3                    CH3                     CH3
```

Une sol. alcool. de bornylène traitée par HCl donne le chlorhydrate $C^{10}H^{17}Cl$, F. 138-139°, dont tout le Cl peut être ppté par AzO^3Ag en sol. alcoolique. Chauffé à 140-150° avec une sol. alcool. d'un alcali, ce chlorhydrate perd tout son Cl et fournit, en même temps qu'une série de comp. oxygénés à pts d'éb. élevés, un mélange de terpènes bouillant à 156-161°. MnO^4K oxyde le camphène du mélange et n'altère pas le bornylène β ou isocyclène ; ce dernier se sublime en beaux cristaux brillants, F. 117° ; Eb. 150-151° sous 743mm. ; il ne s'oxyde pas par MnO^4K et ne possède sans doute pas de liaison éthylénique et doit contenir trois anneaux fermés. L'étude du bornylène et de ses dérivés est continuée. — Ж., **1903**, **35**, 534. Varsovie, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

V.-O. Brykner et **E. Wagner**, *Sur la transformation de l'isobornéol en bornéol et sur le terpène de l'isobornéol.* Dans la prépar. du xanthogénate au moyen de l'isobornéol pur, il se fait toujours une quant. plus ou moins grande de xanthogénate de bornéol, qui donne du bornéol, F. 202,5-204°. L'isomérisation partielle a lieu aussi dans la prépar. de l'alcoolate, par éb. prolongée d'une sol. xylénique d'isobornéol additionnée de Na ; la décomp. de l'alcoolate par l'eau fournit des crist. F. 204-206°, qui paraissent être formés par un mélange de bornéol et d'isobornéol. Cette transformation de l'isobornéol en bornéol fait la lumière sur certaines transformations dans la série des composés camphoriques. — Ж., **1903**, **35**, 537. Varsovie, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

A. Lemichevsky et **E. Wagner**, *Sur la camphénylone.* La réduction de la camphénylone par l'alcool et Na donne un camphénylol $C^9H^{15}OH$, Eb. 88-89° sous 12mm.,5 ; F. 76-77°, lequel a été transformé en xanthogénate, Eb. 152-155° sous 10mm.. Ce xanthogénate donne par sa décomp. un apobornylène C^9H^{14}, Eb. 136-137° sous 755mm. ; F. 35,5-36°, dont l'oxydation par MnO^4K fournit de l'ac. *cis*-apocamphorique, F. 208-209°. La formule de cet acide est bien établie (I), ce qui donne pour l'apobornylène la form. (II) et pour le camphénylol la form. (III). Il résulterait pour la camphénylone la form. (IV) :

```
     CH.COOH              CH                  CH                   CH
CH2               CH2            CH   CH2            CH2   CH2            CH2
   CH3.C.CH3         CH3.C.CH3           CH3.C.CH3            CH3.C.CH2
CH2               CH2            CH   CH2            CHOH  CH2            CO
     CH.COOH              CH                  CH                   CH
(I)               (II)                (III)                (IV)
```

Mais cette même form. (IV) appartient aussi à la fenchocamphorone de WALLACH. On ne peut guère admettre que ces deux cétones soient des stéréo-isomères ; la form. (IV) est peu probable pour la camphénylone; ce qui est plus probable, c'est que le passage du camphénylol en xanthogénate s'accompagne d'une isomération, comme c'est le cas pour l'isobornéol. — Ж., **1903**, **35**, 538. Varsovie, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

A.-C.-O. Hann et **A. Lapworth**, *Ethers optiquement actifs des acides β-cétoniques et β-aldéhydiques (IV). Condensation d'aldehydes avec l'acétoacétate de menthyle.* L'acétoacétate de menthyle se condense rapidement avec les aldéhydes en présence de bases ; les aut. ont préparé un certain nombre de composés.

On peut à l'aide de bases tertiaires amener la condensation des aldéhydes avec les éthers β-cétoniques ; on ne peut employer la pyridine, la quinoline ou la diméthylaniline, mais l'action a lieu avec la triméthylamine et la tripropylamine. — *Proc.*, **1903**, **19**, 291-292 ; 31/12. (*Ed. Salles.*)

F.-S. Kipping, *Cis-π-camphanates des d. et l-hydrindamines.* Préparation et examen des cis-π-camphanates obtenus en partant de chaque base et de l'ac. cis-π-camphanique. Le travail semble justifier qu'il se forme en partant de chaque base deux sels isomères, qui se combinent en paires lorsque l'on part de la d- l- base, pour former les deux composés partiellement racémiques que l'auteur a déjà publiés. — *Proc.*, **1903**, **19**, 286-287 ; 31/12. (*Ed. Salles.*)

G. Tattersall, *Résolution de la d l.-méthylhydrindamine.* On peut résoudre cette base en ses composants à l'aide de l'ac. tartrique droit, de façon à former les bitartrates. Le rendement est bien meilleur qu'en se servant de l'acide *d*-bromocamphosulfonique. — *Proc.*, **1903, 19,** 287-288; 31/12. (*Ed. Salles.*)

G. Tattersall, *Sels isomériques des d- et l-méthylhydrindamines avec l'acide d-chlorocamphresulfonique.* Combinaison de l'ac. d-chlorocamphresulfonique avec les deux bases ; les sels ont été soumis à des cristall. fract. et les produits de tête et de queue examinés. Les points de fusion vont en diminuant des premières aux dernières fractions, et les pouvoirs rotatoires spécifiques des dernières fractions sont plus élevés que ceux des premières fractions ; ce dernier caractère est l'inverse de ce qui se produit avec les bromocamphresulfonates. — *Proc.*, **1903, 19,** 288 ; 31/12. (*Ed. Salles.*)

A. Haller et **A. Guyot**, *Sur les produits de condensation du tétraméthyldiamidophénryloxanthranol avec le benzène, le toluène et la diméthylaniline.* En agitant 1 p. du corps précédent avec 1 p. de bzn. et 10 p. H^2SO^4 pendant quelques jours, le liquide fonce et dégage SO^2. On arrête alors la réact., on vide le flacon sur la glace, on neutralise partiellement avec AzH^3, filtre et ajoute au filtrat un mél. de NaCl et $ZnCl^2$. Le chlorozincate du colorant se ppte; on le redissout dans H^2O bouillante et traite par AzH^3 La base pptée est redissoute dans bzn. La solut. additionnée d'éth. pétr. donne de petits cristaux blancs, $C^{30}H^{30}Az^2O^2$, F. 140°. On obtient de même avec le toluène $C^{31}H^{32}Az^2O^2$, F. 163°. En dissolvant à chaud 1 p. du corps dans 3 p. de diméthylaniline et refroidissant en agitant, on obtient de l'oxanthranol très divisé en suspension dans la diméthylaniline. On traite par 1 p. de $POCl^3$ étendu d une partie de diméthylaniline. Après 1h. de repos on reprend par 8 à 10 p. CS^2, qui enlève les produits n'ayant pas réagi et laisse le colorant sous forme de masse visqueuse se résolvant en petits cristaux au contact de H^2O. Le chlorhydrate s'obtient pur du premier jet. La base libre $C^{32}H^{33}Az^3O^2$ est en aiguilles blanches, F. 152°. On peut conclure de ces faits que les produits d'addition du tétraméthyldiamidophényloxanthranol ne sont pas des amidophénylanthranones. — *C. r.*, **1903, 137,** 606-611 ; [19-12*]. (*A. Granger.*)

K. Lagodzinski, *Sur la 1:2-anthrahydroquinone et sa transformation en alizarine* (*VIe comm. sur l'anthraquinone*). La 1:2-anthraquinone, en suspension dans l'ac. acétique glacial, est réduite à froid par Zn en poudre avec form. de 1:2-anthrahydroquinone, feuillets vert-jaune, F. 131°, avec décomp., sol. dans les solv. organ. Celle-ci, traitée par l'anhyd. acétique, fournit le diacétyl-1:2-dioxyanthracène, F. 145°, qui est oxydé par le mél. d'ac. chromique et acétique en diacétylalizarine, F. 184°. Celle ci fourn. alors par saponif. l'alizarine. — *B.*, **1903, 36,** n° 16, 4020-22 ; 12/12, [16/11]. Varsovie, Chem. Lab. des Polytechn. Inst. (*L.*)

G. Goldschmiedt et **A. Lipschitz**, *Sur l'acide o-fluorénoylbenzoïque et ses éthers méthyliques isomères.* Les aut. ont cond. l'anhydride phtalique avec le fluorène au moyen d'$AlCl^3$ en sol. d'éther de pétr. On obt. ainsi des aig. blanches microscopiques, F. 227°-230°, d'un ac. o-fluorénoylbenzoïque, de form. :

[formule : fluorène (CH^2) — CO — noyau benzénique (HOOC)] ou [formule : fluorène (CH^2) — CO — noyau benzénique (HOOC)]

Par distill. de son sel de chaux, il donne du fluorène. Par distill. de l'ac. sur Zn en poudre dans un courant d'H, il se forme deux subst. : l'une, F. 240°, qui n'a pu être identifiée et du benzylfluorène.

L'ac. fluorénoylbenzoïque, éthérifié par l'alc. méthylique en prés. de SO^4H^2, fournit un éther. F. 126°-128° ; on obt. le même éther par act. de CH^3I sur le sel d'Ag. Mais par l'act. de CH^3OH sur le chlorure de l'ac., on obt. outre ce corps un éther isomère, F. 200-202°. — *B.*, **1903, 36,** n° 16, 4034-39 ; 12/12, [23/10]. Prague, Lab. der k. deutsch. Univ. (*L.*)

A.-G. Perkin et **E. Philips**, *Note sur quelques matières colorantes naturelles.* Les fleurs du *Prunus espinosa* contiennent de la quercétine et du camphérol, tandis que celles de la *Viola odorata* et du *Trifolium repens* ne contiennent que de la quercétine. On a isolé, de la teinture japonaise *Fukugi*, une matière colorante de formule $C^{17}H^{12}O^6$, dont les propriétés sont proches de celles de la lutéoline. Traitée par Br en présence de l'alcool, la myricétine fournit un mélange de tétrabromomyricétine et d'éther éthylique de tétrabromomyricétine. L'hespérétine et la curcumine ont respectivement pour formules $C^{16}H^{14}O^6$ et $C^{21}H^{20}O^6$. — *Proc.*, **1903, 19,** 284-285 ; 31/12. (*Ed. Salles.*)

C. Bulow et **G. Issler**, *Contribution à la connaissance des dérivés de la 7-oxyquinoline.* Les aut. ont reconnu que les 1:3-dicétones contenant 2 groupes CO réagissent dans la plupart des cas sous la forme céto énolique X.C(OH):CH.CO.X', où X et X' sont des radicaux d'hydrocarbures gras ou arom. Quant à la form. du groupe — C(OH) =, elle a toujours lieu du côté corresp. à l'acide XCOOH ou X'COOH qui possède la plus forte constante de dissociation.

Les aut. ont fait réagir le m-amidophénol sur l'acétylacétone ; il se forme comme prod. interméd. le m-acétylacétonoxyanile, F. 135°, qui se cond. sous l'act. de HClgaz. en 2:4-diméthyl-7-oxyquinoline, F. 218° :

[formule : HO—C^6H^4—AzH^2 + O=C.CH^3 / CH / OH.C.CH^3 = HO—C^6H^4—Az=C.CH^3 / CH / OH.C.CH^3 + H^2O = HO—(quinoléine : Az, C.CH^3, CH, C.CH^3) + $2H^2O$]

De la même façon, le dibenzoylméthane se cond. avec le m-aminophénol pour fournir le dibenzoylméthane-m-oxyanile, F. 172°, puis la 2:4-diphényl-7-oxyquinoline, F. 272°. La propionylacétophénone réagit avec le m-amidophénol sous la forme $C^6H^5.C(OH):CH.CO.CH^2.CH^3$ (l'ac. benzoïque ayant une const. de dissoc. 0,0060 plus forte que l'ac. propionique 0,0013, le groupe C(OH) se forme à côté de C^6H^5); on obt. un oxyanile, F. 139°, qui se cond. en 2-éthyl-4-phényl-7-oxyquinoline, F. 251°. La butyrylacétophénone réagit pour la même raison sous la forme $C^6H^5.C(OH):CH.CO.CH^2.CH^2.CH^3$ et donne un oxy-anile, F. 152°, et la 2-propyl-4-phényl-7-oxyquinoline, F. 221°. — *B*, 1903, 36, n° 16, 4013-19; 12/12, [14/11]. Tübingen, Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

A. Senier, *Sur les acridines.* L'aut. fait un article très étendu sur les acridines. Il envisage : 1° leur constitution ; 2° leur formation en partant des diphénylamines et des diphénylméthanes. Il considère les acridones et les thioacridones obtenues : 1° des acridines par oxydation ou sulfuration directes ; 2° des dérivés de la diphénylamine orthocarboxylée ; 3° des dérivés de la diphénylcétone dinitrée ou diamidée. Il discute ensuite la constitution de ces corps. Il donne la formation des dérivés hydrogénés, halogénés, alkylés, etc., et il a isolé lui-même les dérivés dihalogénés qui sont de beaux cristaux instables en sol. et n'ayant aucune fluorescence. Les sels d'acridine et les dérivés alcooliques sont fluorescents. Les naphtacridines sont obtenues par des procédés analogues aux précédents ; elles sont fluorescentes et donnent aussi des dérivés dihalogénés. Il considère les phénonaphtacridines, donne les types isomériques possibles, leur formation et leur constitution. Il espère obtenir de nouvelles acridines par condensation des diaminonaphtalènes pour obtenir des noyaux composés, des aminoanthracènes pour obtenir des anthracridines, et au moyen de dérivés aminés convenables il croit obtenir des phénoanthracridines et des naphtoanthracridines. Plusieurs des produits déjà obtenus sont fluorescents. — *Ch. N.*, 1903, 88, 272-274, 285-286, 295-297 ; 4/12, 11/12, 18/12. (*Laurent.*)

F. Ullmann et **F. Mauthner**, *L'oxydation des o-phénylènediamines substituées.* Par oxyd. de la 4-chloro-1:2-phénylènediamine (I) avec $FeCl^3$, les aut. ont obt. en sol. chlorhydrique de la *7-chloro-2:3-amino-oxyphénazine* principalement, en sol. acétique de la *7-chloro-2:3-diaminophénazine.* Le prem. de ces corps (II) se dép. de l'alcool bouillant en crist. jaunes, le second (III) de

AzH² AzH² Cl (I) — Az Az Cl OH AzH² (II) — Az Az Cl AzH² AzH² (III)

l'aniline bouill. en aig. j.-brun, F. > 360°. La constitution de ces corps a été vérifiée par leur transf. en *2-chlorohomofluorindine* par chauffage avec le chlorhydr. d'o-phénylènediamine. L'oxydat. de la 4-bromo-1:2-phénylènediamine donne des comp. analogues. L'oxydat. de l'ac. o-phénylènediamine-carbonique, F. 210-211°, par $FeCl^3$ fourn. l'*ac. 2:3-amino-oxyphénazine-carbonique*, F. > 360°, qui, chauffé avec le chlorhydr. d'o-phénylène diamine, donne l'*ac. homofluorindine-2-carbonique.* — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4026-34 ; 12/12, [23/10]. Genève, Lab. de l'Univ. (*L.*)

O. Hinsberg et **E. Schwantes**, *Sur des combinaisons avec deux et trois noyaux aziniques.* Les aut. ont prép. un certain nb. de comp. aziniques en utilisant soit l'act. des comb. cétoniques sur la diamidoquinoxaline, soit la réact. génér. entre les o-diamines et les αβ-dichloroquinoxalines :

$$A\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases} + A^1Az^2C^2Cl^2 = A\begin{cases}AzH.C:Az\\AzH.C:Az\end{cases}A^1 + 2\,HCl.$$

La diamidoquinoxaline réag. sur le benzile en sol. acét. à l'ébull. et donne la *diphénylpyrazinophénazine*, crist. jaune-rouge, F. 235° ; avec l'ac. pyruvique, on obt. l'*oxyméthylpyrazinophénazine*, aig. jaunes, F. > 300° ; avec l'ac. oxalique, il se forme la *dioxypyrazinophénazine* (I), F. > 300°. La phénanthrènequinone réagit de même sur la diamidoquinoxaline pour former la *quinoxalophénanthrazine* (II), aig. rouges, F. 200°.

Az Az OH OH Az Az (I) — Az Az Az Az (II) — Az AzH Az AzH (III)

La 1:2-naphtylènediamine, fondue avec l'ac. oxalique, donne la naphtodioxy-quinoxaline, qui, par l'act. de PCl^5 en tube scellé, se transf. en dichlorure, F. 142°. Celui-ci réag. sur la 1:2-naphtylènediamine pour form. la *dinaphtofluoflavine* (III), aig. brun-jaune, F. > 300°. Celle-ci perd 2H sous l'ac. du bichromate de K en donnant la *naphtoquinoxalonaphtazine.*

Az AzH Az Az AzH Az (IV)

Enfin, en faisant réagir le dichloroquinoxaline sur la diamidoquinoxaline, on obt. le type d'une nouvelle classe de corps, la *fluoflavine* (IV), poudre crist. jaune, F. > 300°, fort. fluorescente en sol. acétique. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4039-50 ; 12/12, [25/11]. Fribourg-i. B. Univ. Lab. (*L.*)

50

L. Wolff et **H. Lindenhayn**, *Sur les triazines*. La diazoacétophénone se comb. avec KCAz pour donner le sel de K d'un corps $C^6H^5.CO.CH^2.Az:Az.CAz$ ou $C^6H^5.CO.CH:Az.AzH.CAz$. Celui-ci se comb. avec HCl pour former le chlorure d'amide $C^6H^5.CO.CH^2.Az:Az.CCl^2.AzH^2$, qui se cond. en sol. alcoolique en donnant la phényl-chlorotriazine (I), aig. ou prismes incol., F. 122-123°. Le sel de K primitif se comb. aussi à H^2S avec form. d'acétophénone-azothio-formamide, $C^6H^5.CO.CH^2.Az:Az.CS.AzH^2$, F. 170°, qui se cond. en sol. de K^2CO^3 pour donner le sulfure de phénylhydrotriazine (II), F. 200°. Ce dernier est oxydé par $HAzO^3$ avec form. de disulfure $(C^9H^6Az^3)^2S^2$, F. 183°. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4126-29; 12/12, [1/12]. Iéna. (*L.*)

```
        CH                      CH
      //  \                   //  \
C6H5.C      Az        C6H5.C       Az
     |      ||             |       ||
    Az      Az           HAz       Az
      \\   /                \     /
       CCl                    CS
  (I)                    (II)
```

Charles Moureu et **Armand Valeur**, *Sur la spartéine. Caractères généraux*. Mém. analogue paru dans *J. Pharm. Chim.*, 1903, 502; analysé *Rép.*, 1904, 4, 63. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1135-1144; 5/12. (*A. Granger.*)

Charles Moureu et **Armand Valeur**, *Sur la spartéine. Action de quelques réducteurs*. Mém. analogue paru dans *J. Pharm. Chim.*, 1903, 502; analysé dans *Rép.*, 1904, 4, 63. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1144-1148; 5/12. (*A. Granger.*)

A. et **L. Lumière** et **Seyewetz**, *Sur la composition de la gélatine insolubilisée par les sels de sesquioxyde de chrome et la théorie de l'action de la lumière sur la gélatine additionnée de chromates métalliques* (I). La gélatine paraît fixer du Cr, car ses propriétés subissent des modifications profondes, comme on le sait; le Cr est retenu et ne peut être enlevé à l'eau bouillante. L'ac. du sel de Cr n'a aucune action insolubilisante. Il semble qu'un poids déterminé de gélatine fixe une quantité de Cr^2O^3 maximum de 3,2 à 3,5 %. La gélatine insolubilisée se comporte comme un composé d'addition plutôt que comme une combinaison; elle se dissocie par traitements à H^2O bouillante. Si l'on lave la gélatine avec AzH^4OH, ou si l'on incorpore dans sa masse ce réactif en quantité suffisante pour neutraliser ce sel, on empêche cette dissociation. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1077-1088; 20/11. (*A. Granger.*)

A. Michaelis et **R. Leonhardt**, *Sur le 1-phényl-3-méthylpyrazol-4-azobenzène*. Les aut., en traitant le phényl-méthylpyrazolone-azobenzène de KNORR par $POCl^3$ à 120°-125°, ont obt. le 1-phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol-azobenzène, F. 109°, qui, par réduct. avec Zn + NaOH, fournit le 1-phényl-3-méthylpyrazol-4-azobenzène $C^6H^5Az\langle\begin{matrix}CH:C.Az:Az.C^6H^5\\ |\\ Az:C.CH^3\end{matrix}$, crist. en feuillets jaune-rougeâtre, F. 126°, sol. dans les solv. organ. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3597-99; 7/11, [14/10]. Rostock, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

C. Bulow et **Gust. Riess**, *Dérivés quinoïdes du benzopyranol préparés au moyen de la diméthoxy-benzoylacétophénone* (II). Les aut., en faisant passer un cour. de HCl gaz. dans un mélange de diméthoxybenzoyl-acétophénone et de pyrogallol, ont obt. le chlorhydrate de 4:7-anhydro-2-phényl-4 (3':5'-diméthoxy)phényl-7:8-dioxy-[1:4-benzopyranol]. Par l'act. de l'acétate de Na, on retire la base libre, F. 225°-230°, caractérisée par sa constitution quinoïde :

```
        COH     O
       //  \   / \
      /     C      \
O:C  |      |      || C.C6H5
HC   ||     |      || CH
      \    C      /
       \\ /  \\  /
        CH     C.C6H3(OCH3)2
```

En remplaçant le pyrogallol par la phloroglucine, on arrive de même au 2-phényl-4-(3':5'-diméthoxy)phényl-5:7-dioxy-[1:4-benzopyranol], F. 215°-220°. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3607-10; 7/11, [15/10]. Tübingen, Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

O. Hauser et **L. Vanino**, *Sur le chlorobismuthite de pyridine*. Les aut. ont fait réagir du chlorure de bismuth fraîch. sublimé dissous dans l'acétone sur la pyridine. Il se ppte une subst. blanche microcristalline, qui, après dessiccation sur H^2SO^4, possède la form. $2BiCl^3.3C^5H^5Az$. Avec HCl, elle donne un chlorhydrate $2BiCl^3.3C^5H^5Az.HCl$. Traité par HBr chaud, celui-ci se transf. en $2BiBr^3.3C^5H^5Az.HBr$. — *B.*, 1903, 36, n° 14, 3682-84; 7/11, [28/10]. (*L.*)

S. Gabriel, *Passage de la série phtalazinique à la série pyridazinique*. — *B.*, 1903, 36, 3373-3378; [5/10]. I. chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

S. Gabriel et **J. Colman**, *Contribution à la connaissance de la pyrimidine et des pyrimidines méthylées*.— *B.*, 1903, 36, 3379-3385; [5/10]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

G. Errera et **L. Labate**, *Action de l'éther éthoxyméthylène-acétylacétique sur les cyanacétamides monoalkylées*. Le produit d'addition de la méthylcyanacétamide avec l'éther éthoxyméthylène-acétylacétique, auquel on avait attribué la formule (I), a probablement la constitution (II) de l'*éther α'-céto-β-méthylcyano-γ-éthoxy-α-méthyloxypipéridine-β-carbonique* :

```
          CAz                     COOC2H5
          |                       |
CH3 — C — CH(OC2H5) — CH — CO — CH3
          |
          COAzH2
                (I)

                CH.OC2H5
        CAz    /        \
           >C             CH.COOC2H5
        CH3  |            |  OH
           OC             C <
              \          /   CH3
                 AzH
                (II)
```

En effet, il ne réagit pas avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine, et son dér. méthylique donne avec HCl conc. l'*ac. α'-oxy-αβ'-diméthylpyridine-β-carbonique*. L'éther éthylique de ce dernier acide donne un dér. argentique qui, traité par CH^3I, fournit l'*éther α'-méthoxy-αβ'-diméthylpyridine-β-carbonique*, crist. de l'eau bouillante en aig. blanches avec une mol. d'eau; celle-ci est éliminée à 70°, et le composé anhydre fond à 80°. Avec les alcalis, on obtient l'*ac. α'-méthoxy-αβ'-diméthylpyridine-β-carbonique*, qui crist. du benzène en aig. F. 167°-168°.

CH^3 COOH CH^3O CH^3 Az

Les autres cyanacétamides alkylées se comportent d'une manière analogue. La propylcyanacétamide donne avec l'éther éthoxyméthylène-acétylacétique (en prés. de sodium en sol. alcoolique) un composé qui est probablement l'*éther α'-céto-β'-propylcyano-γ-éthoxy-α-méthyloxypipéridine-β-carbonique* :

CH.OC^2H^5 CAz C CH.$COOC^2H^5$ C^3H^7 OH OC C CH^3 AzH

Il crist. en écailles incolores brillantes F. 260°, sol. dans l'alcool, et donne avec HCl conc. l'*éther α'-oxy-β'-propyl-α-méthylpyridine β-carbonique*, F. 152°, dont l'*acide* fond vers 300° avec déc.

De même l'éthylcyanacétamide donne l'*éther α'-céto-β'-éthylcyano-γ-éthoxy-α-méthyloxypipéridine-β-carbonique*, aig. incol. F. 198°, peu sol. dans l'eau et dans le benzène, sol dans l'alcool. De celui-ci on obtient l'*éther α'-oxy-β'-éthyl-α-méthylpyridine-β-carbonique*, F. 190°, peu sol. dans l'eau, sol. dans l'alcool et le benzène, et l'*acide* corr., F. vers 305° avec décomp. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 161-170; 7/10: [26/6]. Messine, Lab. de chim. gén. de l'Univ. (*Rossi*.)

Otto Fischer, *Sur l'oxydation de la rosindone et de la naphtophénazine avec l'acide chromique*. L'aut. a constaté que l'*ac. rosindonique* (I), qu'il avait obt. par oxydation de la rosindone au moyen de l'ac. chromique, n'est pas le prod. primaire de cette oxydat., mais qu'il résulte de la transposition, sous l'influence de l'ac., d'un autre prod. qui se forme primitivement, l'*ac. isorosindonique* (II), crist. en prismes blancs, F. 206° avec dég. de CO^2.

Az Az C.O C^6H^5 COOH — Az Az OH C O C^6H^5 C:O

L'oxydat. de la naphtophénazine (d'où dérive la rosindone) par l'ac. chromique fournit l'αβ-dicétonaphtophénazine, aig. jaunes d'or, F. 265°; cette dernière, traitée par NaOH à l'ébull., donne l'ac. indénophénazineglycolique, F. 223°-224°, analogue à l'ac. rosindonique. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3622-26; 7/11, [26/10]. Erlangen, Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

A. Ladenburg, *Sur l'azote asymétrique* (*et sur l'existence de l'isoconiine*). L'aut. apporte de nouvelles preuves convaincantes de l'existence de l'isoconiine, lesquelles viennent à l'appui de sa théorie de l'azote asymétrique. — *B.*, **1903**, **36**, n° 14, 3694-99; 7/11, [27/10]. (*L.*)

Amé Pictet, *Synthèse de la nicotine*. L'ac. nicotinique (β-pyridine-carbonique) est éthérifié et transformé en amide, qui, traitée par NaOBr, fournit la β-aminopyridine. Le mucate de cette base distillé à sec donne (I) l'Az-pyridylpyrrol, Eb. 251°. Les vapeurs de ce corps, passant dans un tube de verre au rouge sombre, donnent (II) l'α-pyridylpyrrol, F. 72°, qui avec K forme un sel, par substitution de K à H dans AzH. Ce sel avec CH^3I passe à l'état d'iodométhylate (III), qui, distillé avec CaO, fournit une base (IV) $C^{10}H^{10}Az^2$, Eb. 276°, l'isodipyridine. Sous l'action de I, la base donne un dérivé monoiodé, F. 110°, que HCl et Sn transforment en dihydronicotyrine (V) en perdant HI, isomère de la nicotéine. Avec Br en solut. acét. on a un tétrabromure C^5H^4 Az.C^4H^7.BrAz.HBr.Br^2 qui, par Sn et HCl, fixe 2H et perd tout Br; c'est la nicotine inactive (VI) que l'on dédouble par l'ac. tartrique. On traite par l'ac. tartrique à chaud en solut. alcoolique et purifie le sel par crist. dans l'alcool bouillant jusqu'à ce que l'on ait F. 88° et $[\alpha]_D = + 25°,1$. On décomp. par NaOH et l'on a un produit identique à la nicotine du tabac. Les six formules développées suivantes montrent le processus des transformations successives :

(I) Az — Az CH = CH / CH = CH

(II) Az — C CH — CH CH Az H

(III) Az I CH^3 — C CH — CH CH Az CH^3

(IV) Az — C CH — CH CH Az CH^3

(V) Az — C CH — CH^2 CH^2 Az CH^3

(VI) Az — C CH^2 — CH^2 CH^2 Az CH^3

— *C. r.*, **1903**, **137**, 860-862; [23/11*]. Genève, Université. (*A. Granger*.)

Stüber, *Sur une ptomaïne ressemblant à la vératrine*. Subst. extraite de cadavres de rats, se color. en jaune par H^2SO^4 conc., en rouge avec HCl (à chaud), préc. par l'iode, le tanin, réd. les

ferricyanures, mais ne possédant pas les propr. irritantes des alcaloïdes sur les muqueuses. — *Z. Untersuch. Nahrungs- u. G. Mittel*, **1903**, 6, 1137-1138; 31/12. Staatl. Hyg. Inst. Hamburg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

A. Jolles, *Procédé sensible pour rechercher la matière colorante de la bile dans l'urine.* Dans une petite éprouvette, on additionne env. 10cc. d'urine de 2-3cc. de chlf et de 1cc. de $BaCl^2$, à 10 % et on agite fortement. On soumet alors le mélange à l'action de la force centrifuge. On élimine le liq. surnageant le ppté et le chlf., on le remplace par l'eau et on centrifuge encore une fois. Dans le cas d'urines fortement colorées, on répète encore une fois le traitement à l'eau. On ajoute alors, après avoir éliminé le liq. surnageant le ppté et le chlf., 5cc. d'alcool, on secoue fortement, on traite par 2-3cc. de solution d'iode et on filtre. En présence de moindres traces de matières colorantes de la bile, le liq. présente, après quelque repos, une coloration verte caractéristique. On peut accélérer la réact., en plongeant le tube, après l'addition de l'iode, dans un b.-m., pendant quelque temps. L'indican et l'hémoglobine n'ont aucune influence sur la réact. On prép. la solution d'iode en dissolvant séparément dans 125cc. d'alcool, d'une part, 0gr.,63 I et, d'autre part, 0gr.,75 $HgCl^2$; on réunit les 2 liq. et on ajoute 250cc. HCl conc. — *Fr.*, **1903**, **42**, 715-16 : Novembre-Décembre. Vienne (Autriche), Chem. mikroskop. Lab. von D. M. und Dr. A. Jolles. (*Willenz.*)

U. Chierego, *Sur le dosage de l'essence de térébenthine dans l'alcool dénaturé par ce produit (0,5 %).* On mélange 50cc. d'alcool dénaturé à examiner, 25cc. d'eau, 10cc. H^2SO^4 dil. (1:3) et 10cc. de solution de diméthylorange (0gr.,02 par l.). Dans ce mélange, on fait tomber goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée, une solution bromée (50gr. KBr et 15gr. $KBrO^3$ par l.), jusqu'à disparition de la teinte rose. 1cc. d'essence de térébenthine consomme 1gr.,87-1gr.,98 de Br. — *Oest. Ch. Ztg.*, **1903**, **6**, 562; 15/12. Vienne, Untersuchungsstelle der k. k. technischen Finanz-Kontrolle. (*Willenz.*)

Demichel, *Sur le choix du poids normal en saccharimétrie.* On discute actuellement la question du poids normal des saccharimètres pour savoir si on doit adopter 20gr. à 20°C. au lieu de 16,29 ou 26gr. à 15°C. L'aut. fait remarquer qu'il n'est pas indifférent de choisir un nombre quelconque comme poids normal, au point de vue théorique, parce que le pouvoir rotatoire du sucre n'est pas constant. D'après les recherches de NASINI et VILLAVECCHIA, ce maximum à 20° est donné pour un poids de sucre de 14gr.,5 env. dissous dans un volume de 100cc. à 20°C. L'existence du maximum avait déjà été signalée par TOLLENS. La valeur exacte de α^0 pour $p = 16,29$ diffère à peine du maximum, mais l'écart déjà sensible pour 20gr. l'est beaucoup plus pour 26gr. Cette critique est plutôt théorique, car la différence ne correspond qu'à 1/20 de degré, c'est-à-dire qu'elle est inférieure à la limite de sensibilité des instruments actuels; mais on peut espérer reculer cette limite et alors on devra, dans l'application du polarimètre à la saccharimétrie, avoir au voisinage du point 100 de l'échelle saccharimétrique une grande sensibilité et aussi une proportionnalité exacte entre les graduations et les richesses. LANDOLT et SCHMITZ avaient aussi signalé l'existence d'un maximum. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 286-290; Septembre. (*E. Sellier.*)

L. Lévy, *Peut-on constater l'inversion du sucre à l'aide du densimètre?* L'aut. examine deux cas, celui d'une inversion à la levure et celui d'une inversion aux acides; il établit ses conclusions par calcul utilisant les chiffres de POHL pour le vol. occupé par le saccharose et le sucre inverti en sol.; pour ce dernier on a pris les chiffres indiqués pour le glucose. Dans tous les cas, la différence des densités est imperceptible. Par l'inversion aux acides, la différence est positive, c.-à-d. que la densité augmente. Dans le cas de l'addition de levure, la densité n'augmente que si on fait une addition faible de levure; dans la pratique, la densité tendra au contraire à diminuer. D'ailleurs, dans le cas de la levure, il y a une fermentation qui tend également à diminuer les densités. Il faut tenir compte que, dans la pratique courante, les lectures étant faites à température élevée, les différences tendent à s'atténuer. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 274-278; Septembre. (*E. Sellier.*)

M.-K. Bamber, *Dosage des matières adultérantes dans l'huile de citronnelle.* On secoue avec de l'alcool un mélange de 2cc. d'huile de noix de coco exempte d'acide avec 2cc. d'huile de citronnelle à examiner, dans un tube gradué de forme spéciale. On détermine le volume d'huile de noix de coco qui contient l'impureté et ce volume moins 2cc. représente la matière adultérante. — *Proc.*, **1903**, **19**, 292; 31/12. (*Ed. Salles.*)

J. Winter, *La cryoscopie du lait et son application à la recherche du mouillage.* Aperçu bibliographique amenant les trav. de l'aut. Le point de congél. du lait étant constant, quel que soit son état d'écrémage, la cryoscopie offre un moyen sûr et rapide de détermination du degré de mouillage. — *Rev. intern. falsif.*, **1903**, **16**, 151-158. Faculté de médec. Paris. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Nencki et **Th. Podozaski**, *La cryoscopie du lait.* Le lait de vache donne un abaiss. constant de la t. de congélation, de — 0,545 à — 0,56°. Des laits prélevés à divers moments de la traite, quoique donnant des d. diff. et des teneurs diff. en extrait, ont donné un abaiss. const. du p. de congél. Le calcul du mouillage se fait très facilement, par la formule $E = V\frac{\alpha - \Delta}{\alpha}$, dans laquelle E = eau ajoutée, V = vol. de lait normal, α = point de congél. du lait normal, Δ = point de congél. du lait examiné. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1903**, **6**, 1139-1141; 31/12. Warschau. (*A-J.-J. Vandevelde.*)

J. Van Dormael, *Etude comparative des diverses méthodes utilisées pour la recherche quantitative des acides insolubles et fixes dans le beurre et la margarine*. L'aut. donne la préférence, quant à la rapidité et à la simplicité du travail, à la méthode de HEHNER avec saponification LEFMANN-BEAM-ANDRÉ. On pèse dans un vase de Berlin de haute forme 5gr. de matière, on y verse 20cc. de glycérine pure et 2cc. NaOH 50 %. Après saponification, qu'on effectue sur la toile métallique, on laisse refroidir un peu, puis on ajoute 80-100cc. d'eau bouillante, on met les ac. en liberté par 10cc.HCl(D. 1,10). — *A. Pharm.* (Louvain), 1903, 9, 481-86; Novembre. Louvain, Lab. de Recherches de l'Institut agronomique. (*Willenz*.)

Extrait des méthodes provisoires pour l'analyse des matières alimentaires, adoptées officiellement aux Etats-Unis par l'Association of official agricultural Chemists (*suite*). Documents concernant l'analyse des extraits de viande : dosage de l'eau, des cendres, de la graisse, de l'azote sous ses diverses formes, du glycogène et des antiseptiques. — *Rev. intern. des falsific.*, 1903, 16, 149-151; Nov.-Déc. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE AGRICOLE

Alex. Hébert et **Geo. Truffaut**, *Influence de la nature du milieu extérieur sur la composition minérale de la plante*. L'adjonction rationnelle d'engrais au sol ne modifie pas l'assimilation végétale. L'emploi d'une matière spéciale, NaCl ou $NaAzO^3$, pousse naturellement les végétaux à l'assimilation particulière de l'élément principal de l'engrais. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1235-1239; 20/12. (*A. Granger.*)

Alex. Hébert et **E. Charabot**, *Influence de la nature du milieu extérieur sur la composition organique de la plante*. Développement d'un mém. paru aux *C. r.*, 1903, 137, 799-801; analysé *Rep.*, 1904. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1239-1247; 20/12. (*A. Granger.*)

Th. Schlœsing fils, *La potasse soluble dans l'eau du sol et son utilisation par les plantes*. On peut se demander dans les sols naturels eux-mêmes si les plantes exercent réellement la faculté de se nourrir en K^2O aux dépens de l'eau qui n'en contient que d'infimes quantités ou bien si elles attaquent directement les composés dits insol. par les sucs ac. des racines. Les expériences de l'aut. l'amènent à conclure que dans les essais tout s'est passé comme si les plantes avaient prélevé la plus grande partie de leur K^2O sur la portion de l'alcali existant à l'état sol. dans les terres. — *C. r.*, 1903, 137, 1206-1208; [28/12*]. (*A. Granger.*)

G. André, *Sur le développement des plantes grasses annuelles; étude des bases minérales*. Les expériences ont porté sur le *Mesembrianthemum cristallinum*, le *M. tricolor* et le *Sedum azureum*. La base qui domine dans les cendres du premier est K^2O; chez le second on retrouve K^2O également, mais en moindre quantité; elle domine pourtant encore. Chez le *Sedum*, CaO l'emporte sur K^2O. L'excès de K^2O sur CaO, ou réciproquement, n'altère donc pas le caractère de plante grasse que possèdent ces trois végétaux.— *C. r.*, 1903, 137, 1272-1274; [28/12*]. (*A. Granger.*)

Bouilhac et **Giustiniani**, *Sur une culture de sarrasin en présence d'un mélange d'algues et de bactéries*. Le *Nostoc punctiforme* et l'*Anabœna*, recouverts de bactéries, en végétant sur un sol entièrement dépourvu de matières organiques, l'enrichissent en azote. Une plante comme le sarrasin peut prospérer et prendre son développement normal, grâce à ces microorganismes. — *C. r.*, 1903, 137, 1274-1276; [28/12*]. (*A. Granger.*)

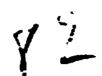
E. Laurent, *Influence de l'alimentation sur la variation chez les plantes. Recherches sur la betterave à sucre et la carotte*. L'ac. phosphorique a une infl. favorable sur l'aptitude saccharifère de la betterave à sucre; les engrais azotés, le chlorure de Na et surtout la chaux jouent le rôle opposé. La prés. de NaCl dans le sol dét. chez la carotte et la betterave l'allongement de la rac. et en amincit la portion terminale; les phosphates exagèrent la forme cyl. et obtuse. — *Bl. Agriculture* (Bruxelles), 1903, 19, 630-648. Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Marchal, *De l'influence de la nutrition minérale sur le développement des nodosités des légumineuses*. La symbiose radiculaire dépend étroitement de la nat. et de la prop. des subst. salines du milieu nutritif; beaucoup de sels et de comp. ont une action nuisible: nitrates alcalins, urée, amides, sels ammoniacaux, sels de potassium et de sodium. Les sels de Ca et de Mg favorisent la prod. des nodosités; les phosphates se comp. différemment: celui de K est moins nuisible que les autres sels de K; le phosphate tricalcique est très favorable. En gén. les sels contrarient la form. des nodosités en rapport direct de leur sol. et de l'élévation du coeff. isotonique. — *Bl. Agriculture* (Bruxelles), 1903, 19, 648-658. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Essais démonstratifs sur l'alimentation de la vache laitière, exécutés aux frais de l'Etat, sous la surveillance des agronomes de l'Etat belge, pendant l'hiver 1902-1903. Volumineux rapport contenant le résumé des travaux effectués dans le but de dém. l'infl. favorable d'une alimentation riche en subst. alb. La quant. de graisse du lait augm., et l'augm. du prix de l'alimentation est largement compensée par l'augm. de la valeur des produits. — *Bl. Agriculture*, (Bruxelles), 1903, 19, 991-1193. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Propriétaire-Gérant: George F. JAUBERT

IMPRIMERIES CERF.



RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

Olszewski, *Appareil pour liquéfier l'air et l'hydrogène.* — *A. ch.*, **1903**, [7], **29**, 289-304 ; Juillet. (*A. Granger.*)

Olszewski, *Un nouvel appareil pour la liquéfaction de l'hydrogène.* Le mém. donne la description du dernier modèle construit par l'aut. On ne peut décrire cet appareil à cette place, le mém. n'étant pas résumable. — *A. ch.*, **1903**, [7], **29**, 480-486 ; Août. (*A. Granger.*)

A. Kleine, *Nouveaux appareils de laboratoire.* L'aut. décrit un ballon pour le dosage de l'arsenic par la méthode de la dist. (LEDEBUR, *Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien*, 5 édit.). Ce ballon présente l'avantage d'être d'une pièce. Il décrit encore un ballon pour la dissolution du fer, etc., en vue du dosage du soufre. Les deux ballons sont mis en vente par la firme STRÖHLEIN et C°, Düsseldorf. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 62 ; 20/1. (*Willenz.*)

W. Bertram, *Ballon à col court, large, conique et surmonté d'un réfrigérant rodé à l'émeri.* Ballon destiné surtout aux essais avec le sodium dans les liq. abs , aux subst. facilement décomposables par l'humidité, à la prép. d'anhydrides. Construit par la firme C. GERHARDT, Bonn sur Rhin. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 62 ; 20/1. (*Willenz.*)

R. Stevenson et **W. Mc Kim Marriotte**, *Générateur pour la préparation continue des gaz sur une grande échelle au laboratoire.* L'app. a surtout servi à préparer un cour. continu d'HCl gaz. sec par l'act. de H^2SO^4 conc. sur une sol. aq. d'HCl. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 1, 64-66 ; Janvier. Chem. Lab., Univ. of North Carolina. (*L.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

Alfred Byk, *Sur les exceptions à la loi des phases, particulièrement chez les corps optiquement actifs.* L'aut. explique, à l'aide de la définition que PLANCK a donnée des phases et des composants indépendants, certaines particularités observées dans les systèmes contenant des composés actifs. — *Ph. Ch.*, **1903**, **45**, 465-495 ; [3/11]. Berlin. (*E. Briner.*)

Rud. Wegscheider, *A propos de la notion des composants indépendants.* Réponse de l'aut. à une remarque de VAN LAAR, concernant la définition des composants indépendants. — *Ph. Ch.*, **1903**, **45**, 496-504 ; [3/11], Vienne. (*E. Briner.*)

Jean Billitzer, *Une théorie des colloïdes et des suspensions.* Après avoir passé en revue les différentes théories émises pour expliquer les phénomènes que l'on constate chez les sol. colloïdales, l'aut. formule une nouvelle hypothèse d'après laquelle les particules et le liquide posséderaient des charges électriques comme les anions et les cathions. La coagulation serait alors comparable à la pptation d'un sel insoluble, dans ce sens que les particules du colloïde se rassembleraient autour d'un ion de signe contraire, formant noyau de condensation. Il est facile, dans cette conception, d'expliquer la proportionnalité entre la vitesse de coagulation et la conc. de l'électrolyte ajouté. — *Ph. Ch.*, **1903**, **45**, 307-330 ; [13/10]. (*E. Briner.*)

Alexander Titoff, *Contributions à la connaissance de la catalyse négative.* Si, à une sol. de sulfite de soude, on ajoute de la mannite, l'oxydation de cette sol. par l'oxygène de l'air est notablement retardée. La mannite est donc un catalysateur négatif. Dans cette classe de corps, peuvent être rangés, relativement à leur action sur le Na^2SO^3, les alcalis, les combinaisons de l'azote et particulièrement le $SnCl^4$. Les ions H, aux fortes conc., constituent aussi des catalysateurs retardateurs intenses, au point d'annuler pratiquement l'oxydation. Le rôle joué par ces substances semble se borner à s'opposer à l'action des catalysateurs positifs. — *Ph. Ch.*, **1903**, **45**, 641-683 ; [15/12]. Leipzig, Institut de Chimie physique. (*E. Briner.*)

A. Smits et **L.-K. Wolff**, *Sur la vitesse de décomposition de l'oxyde de carbone.* Les vitesses de la réaction $2CO \rightleftarrows CO^2 + C$ ont été mesurées aux t. de 256°, 310°, 340° et 475° en présence d'un catalysateur constitué par du nickel ayant subi une préparation spéciale. La réaction est du premier ordre et parfaitement réversible aux environs de 445°. — *Ph. Ch.*, **1903**, **45**, 199-215 ; [22/9]. Amsterdam, Lab. de Chimie inorg. de l'Univ. (*E. Briner.*)

Jul. Genecke, *Sur la décomposition du chlorure mercureux par les solutions de chlorures alcalins*. La décomposition du calomel dépend de la t. et de la conc. de la sol. saline ajoutée. Aux faibles conc. les électrodes de calomel peuvent parfaitement être employées dans les piles de concentrations, une attaque de la part des sol. salines n'étant pas à craindre. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 684-696; [15/12]. (*E. Briner.*)

Kurt Arndt, *Sur la vitesse de décomposition du nitrite d'ammonium* (*II*). La vitesse de décomposition de AzH^4AzO^2 est proportionnelle à la conc. du sel, et la réaction de décomposition appartient au second ordre. L'ac. acétique accélère la décomposition aussi fortement que H^2SO^4. La présence d'autres nitrites contribue aussi à activer plus ou moins la réaction en raison de la formation de $HAzO^2$ résultant de l'hydrolyse de ces sels. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 571-583; [24/11]. Charlottenbourg, Elektrochem. Labor. der Techn. Hochschule. (*E. Briner.*)

Arthur Slator, *Dynamique chimique de l'action du chlore sur le benzène sous l'influence de différents catalysateurs et de la lumière*. La réaction d'addition : $C^6H^6 + 3Cl^2 = C^6H^6Cl^6$ et la réaction de substitution : $C^6H^6 + Cl^2 = C^6H^5Cl + HCl$, ont été spécialement étudiées au point de vue de l'action catalytique exercée sur elles par des substances étrangères. Le ICl accélère également bien les deux réactions et la quantité de Cl consommée se partage entre les deux réactions dans les proportions respectives de 30 °/₀ et 70 °/₀. $SnCl^4$ et $FeCl^3$ n'agissent que sur la réaction de substitution, alors que la lumière ne provoque que la combinaison par addition. La détermination des abaissements de points de congélation de Cl et de ICl en solution benzénique a montré que ces deux corps se trouvaient à l'état de molécules simples : Cl^2 et ICl. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 513-516; [24/11*]. Leipzig, Institut de Chimie physique. (*E. Briner.*)

H. Riesenfeld, *Sur le pouvoir dissolvant des solutions salines à l'égard de l'ammoniaque d'après les mesures de sa tension partielle* (II). L'addition de différents électrolytes à une sol. de AzH^3 contribue à augmenter la tension de vapeur de la sol., c'est-à-dire à diminuer la solubilité de AzH^3. En comparant les classements de solubilité à différentes t., il est possible de décider si un corps en sol. réagit avec AzH^3. D'après cette méthode, les corps suivants auraient une action chimique sur AzH^3: — Na^2CO^3, K^2CO^3, NaCl, LiCl, alors que KOH, NaOH, KCl, $KAzO^3$, KCH^3CO^2, $K^2C^2O^4$ resteraient indifférents. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 461-463; [3/11]. Breslau. (*E. Briner.*)

C. Marie et **R. Marquis**, *Sur l'état du sulfate de soude en solution*. Les aut. ont trouvé que la courbe des solubilités de NaCl dans une sol. contenant 7,45 °/₀ de Na^2SO^4 présentait un point singulier entre 14,8 et 33,28°. Les déterminations ont été faites à l'aide d'un appareil décrit dans ce mémoire. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 566-570; [24/11]. Paris, Institut de Chimie appliquée. (*E. Briner.*)

B.-D. Steele et **F.-M.-G. Johnson**, *Courbes de solubilité des hydrates de sulfates de nickel*. Voyez *Proc.*, 1903, 19. — *Soc.*, 1904, 85, 113-120; Janvier. Montréal, Mc-Gill University, Macdonald Chemistry Building. (*Ed. Salles.*)

A. Smits, *Sur les solutions de savon*. L'aut. a contesté l'existence d'un maximum d'élévation de point d'ébul. chez les sol. de palmitate de soude entre les conc. de 0 et 1 mdgr. pour 1.000gr. de H^2O. Ce maximum semble provenir de la présence d'une certaine dissociation hydrolytique. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 608-612; [24/11]. Amsterdam, Lab. de Chimie de l'Univ. (*E. Briner.*)

Harry W. Morse et **G.-W. Pierce**, *Diffusion et sursaturation dans la gélatine*. D'après les idées d'Ostwald, la localisation en certains endroits du ppté de Ag^2CrO^4, formé lorsqu'on ajoute une sol. de K^2CrO^4 à de la gélatine imprégnée de $AgAzO^3$, provient de la sursaturation en ces endroits de la sol. en sel d'argent. On aurait donc atteint dans ces conditions la limite de métastabilité définie par le produit $H = Ag^{-2} \times CrO^3$. Les aut. ont calculé la valeur de ce produit en déterminant les conc. à l'aide des lois de la diffusion. Ils ont ainsi trouvé, pour H le chiffre : $1{,}4 \cdot 10^{-6}$, et pour K, coefficient de diffusion de $AgAzO^3$ dans la gélatine, la valeur : 1,54. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 589-607; [24/11]. Cambridge. (Mass.), Harvard University. (*E. Briner.*)

Ch. Winther, *Recherches polarimétriques*. II. *La dispersion rotatoire dans les solutions*. Les t. du maximum dans les formules d'extrapolation semblent être indépendantes de la longueur d'onde et de conc. Les valeurs moyennes oscillent entre 137 et 149° pour tout le groupe de l'ac. tartrique. Le coefficient rationnel de dispersion est constant dans tout ce groupe, soit à l'état de corps pur, soit à l'état de sol. Chez les substances à pouvoir dispersif anormal, les variations égales dans la dispersion correspondent à d'égales variations dans la rotation, que ces variations soient produites par changements de t. ou de conc. La variation de la dispersion avec la conc. est à peu près indépendante de la conc. et peut être exprimée par une constante qui dépend alors du dissolvant utilisé. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 330-377; [13/10]. Copenhagen. (*E. Briner.*)

E. Roux, *Sur la polyrotation des sucres*. Les sucres γ à faible pouvoir rotatoire suivent la même loi logarithmique que les variétés α; les vitesses de transformations sont sensiblement les mêmes pour les variétés α et γ du glucose et du lactose. Les mélanges des variétés α et γ ne peuvent pas présenter de multirotation et être pris pour la variété β. On trouve le pouvoir initial au moyen de la formule; il suffit de faire deux observations et d'appliquer cette formule. On détermine la déviation finale soit par observation faite le lendemain, soit par l'examen d'une partie de la liqueur portée à l'éb. pendant un instant. Le phénomène de la transformation n'a pas paru limité à l'aut., pour les concentrations qu'il employait. — *A. ch.*, 1903, [7], 30, 422-432; Novembre. Muséum, Lab. de physique végétale. (*A. Granger.*)

Edgar Wedekind, *Le problème de l'activité optique dans la série de l'azote asymétrique.* En traitant par IK le campho-sulfonate droit du radical : o-phénylbenzylallylméthylammonium, l'aut. a réussi à préparer l'iodure : $(C^6H^5)(C^7H^7)(C^3H^5)(CH^3)Az.I$, dont le pouvoir rotatoire spécifique est, en sol. de chloroforme : $[\alpha]_D = +55,2$. Ce corps se racémise de lui-même, en présence de la lumière, et l'azote pentavalent se transforme en azote trivalent. De tous ces sels, le plus stable paraît être le campho-sulfonate de p-tolyléthylméthylallylammonium. En outre, dans cette série, l'action du dédoublement des microorganismes est à peu près nulle. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 235-248; [22/9]. Tubingue, Lab. de Chimie de l'Université. (*E. Briner.*)

Emil Baur, *Sur le chlorure d'argent sensible aux couleurs.* L'action du Cl sur une sol. colloïdale de Ag donne naissance à des mélanges de chlorure et sous-chlorure dont l'ensemble est sensible aux différentes teintes du spectre. Ces mélanges, nommés photochlorures, sont parfaitement homogènes et subissent des transformations particulières suivant les radiations auxquelles ils sont exposés. Ainsi, si la lumière est rouge, le mélange deviendra rouge par la transformation des sous-chlorures de teintes différentes en sous-chlorure rouge, lequel n'est pas modifié par la lumière rouge qu'il laisse passer ou réfléchit facilement. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 613-626; [24/11]. Munich, Techn. Hochschule. (*E. Briner.*)

Morris W. Travers, G. Senter et **Adrien Jacquerod**, *La mesure des températures.* Mémoire publié, au cours de l'année 1902, dans les *Transactions of the Royal Society.* — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 416-434; [3/11]. (*E. Briner.*)

P. von Schrœder, *Sur les phénomènes de liquéfaction et de solidification de la gélatine.* Le procédé utilisé pour observer ces phénomènes consiste à mesurer, à l'aide de l'appareil d'Ostwald, les coefficients de viscosité de la gélatine dans différentes conditions. La viscosité ne dépend pas seulement de la t., mais encore du traitement préalable qu'a subi la gélatine. En présence de l'eau, la gélatine éprouve une transformation non réversible, analogue à une saponification. Par contre, une élévation ou un abaissement de t. occasionne des phénomènes réversibles dans ce sens que le frottement interne varie toujours dans la direction contraire de la t. La présence de substances étrangères exerce une notable influence : ainsi, les sulfates contribuent à faciliter la prise en masse, alors que les chlorures, nitrates, etc., agissent en sens inverse. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 75-117; [1/9]. Leipzig, Institut de Chimie physique de l'Univ. (*E. Briner.*)

Gerhard Preuner, *Les isothermes de la dissociation du soufre vers 448°.* Ces isothermes ont été établies entre les pressions de 14 et 540mm. de mercure. Les résultats de ces mesures montrent que les quatre degrés de polymérisation : S^8, S^6, S^4, S^2 doivent être représentés dans la vapeur. Les pressions partielles de ces quatre états peuvent être trouvées en appliquant la loi d'action des masses. Ainsi, pour des pressions totales successives de 10,4, 98,5, 453,4mm., on a trouvé que les pressions p. de S^8, S^6, S^4 et S^2 avaient les valeurs respectives de : p.S^8, 29,2, 64,5 et 77,8, p.S^6, 19, 19,3 et 15,1; p.S^4, 19,7, 9,2 et 4,7; p.S^2, 32,1, 7 et 2,4. — *Ph. Ch.*, 1903, 44, 732-753; [18/8]. (*E. Briner.*)

Mme Sklodowska Curie, *Recherches sur les substances radioactives.* Grand mém. contenant les travaux antérieurs résumés et les recherches de l'aut. — *A. ch.*, 1903, [7], 30, 99-144; Septembre, 145-203, Octobre, et 289-326, Novembre. (*A Granger.*)

F. Krüger, *Sur la capacité de polarisation.* Les mesures ont porté sur des sol. au nombre de quatre : (*a*) sol. norm. de H^2SO^4 saturée de Hg^2SO^4; (*b*) sol. norm. de KCAzS + 1/100 norm. HgCAzS; (*c*) sol. norm. de KI + 1/100 norm. de HgI^2; (*d*) sol. norm. de K^2S + 1/100 norm. de HgS. La méthode consiste à comparer les capacités à déterminer à des condensateurs étalons, ou à les compenser par des bobines de self-induction. Lorsque la conc. des ions est faible, la capacité de polarisation se confond avec la capacité de la couche double, laquelle est indépendante de la fréquence; en outre, le décalage de la force électromotrice sur le courant est nul ou très petit. Lorsque la conc. est grande, la capacité dépend uniquement de la diffusion; dans ce cas, la capacité est inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence et le décalage est égal à $\pi/4$. Si, à ces conc. élevées, l'électrolyte est peu dissocié, la capacité est simplement inversement proportionnelle à la fréquence et le décalage égal à $\pi/2$. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 1-74; [1/9]. Göttingue, Institut de Chimie physique de l'Univ. (*E. Briner.*)

F. Barmwater, *Sur la conductibilité des mélanges d'électrolytes.* L'aut. déduit une formule de la relation d'Ostwald et l'applique au calcul de la conductibilité de différents mélanges d'acides organiques monovalents. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 557-565; [24/11]. Copenhagen. (*E. Briner.*)

Robert Hofmann, *Peut-on, en partant des conductibilités des mélanges d'acides, conclure à une formation complexe.* L'aut. fait appel à la théorie des sol. isohydriques d'après laquelle deux sol. isohydriques à une troisième sont isohydriques entre elles. Lorsque les conductibilités électriques montrent que cette loi n'est pas vérifiée, l'aut. pense qu'il faut conclure à la formation d'un composé complexe entre deux des corps en présence. C'est ce qui a lieu, par ex., pour HCl et H^2CrO^4, qui donnent naissance à un acide chlorochromique. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 584-588; [24/11]. Vienne. (*E. Briner.*)

R. Luther et **J. Brislee**, *Contributions à l'étude des propriétés des anodes inattaquables dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique.* Si l'on électrolyse entre des électrodes de Pt poli une sol. de HCl, la courbe des intensités en fonction des tensions est horizontale pour une certaine valeur de *i*, malgré l'augmentation de la tension. Les aut. expliquent cette anomalie en supposant que le Cl forme un ion bivalent Cl^2 en équilibre avec les ions Cl; le Cl serait donc de formation secondaire. Les

autres points d'incurvation de la courbe doivent être attribués aux variations de l'état superficiel de l'électrode. — *Ph. Ch.*, **1903**, 45, 216-235; [22/9]. Leipzig, Inst. de Chimie-physique. (*E. Briner.*)

T. Ericson-Auren et **Wilh. Palmaer**, *Sur la dissolution des métaux*. Des expériences des aut., il résulte que la dissolution d'un métal a son origine dans la présence de couples galvaniques locaux. Cette conception permet d'expliquer facilement les processus de la dissolution de Zn dans H^2SO^4 et de représenter la vitesse du phénomène par une formule. Cette vitesse, et en général la vitesse de dissolution d'un métal quelconque dans un acide quelconque, dépend de la force électromotrice du couple et de la conductibilité de l'électrolyte; la densité de courant entre également en ligne de compte. La théorie des couples locaux est parfaitement d'accord avec l'existence d'un maximum dans la vitesse de dissolution, après un certain temps. — *Ph. Ch.*, **1903**, **45**, 182-198; [22/9]. Stockholm, Lab. d'Electrochimie, Technische Hochschule. (*E. Briner.*)

Rudolf Russ, *Sur les accélérations et retardations des réactions lors des réductions ou oxydations électriques*. Dans les réactions produites par le passage du courant, le métal de l'électrode joue souvent un rôle important dans ce sens qu'il contribue à augmenter ou à diminuer la résistance électrique du bain. Ce travail a pour objet l'étude de la dépolarisation exercée sur certains métaux, tels que l'or, le platine, le nickel, etc., par le nitrobenzène, le p-nitrophénol, les hypochlorites alcalins et la quinhydrone. La nature des électrodes provoque des influences accélératrices ou retardatrices qui se traduisent par des déplacements parallèles des courbes ou par des modifications de courbure. L'or, et particulièrement l'or électrolytique, semble avoir l'action dépolarisante la plus intense, par ex. dans la réduction du nitrobenzène en sol. acide. — *Ph. Ch.*, **1903**, **44**, 641-720; [18/8]. Carlsruhe, Techn. Hochschule. (*E. Briner.*)

H. Rupe, *Une expérience de cours*. Expérience destinée à montrer la combustion du gaz chlore dans la vapeur d'éther. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 86; 27/1. Bâle. (*Willenz.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

D. Stromholm, *Sur les combinaisons moléculaires de l'iode*. Le critère qui sert à l'aut. pour établir si un corps dans un système homogène, donne naissance à des produits d'addition, consiste à examiner la variation des rapports de solubilité. Les expériences ont montré que les dissolvants de l'iode, qui donnent des sol. brunes, forment avec cet élément des combinaisons, ce qui n'est pas le cas pour ceux qui donnent des solutions violettes, ex. : CS^2, C^6H^6, CH^3I, etc. — *Ph. Ch.*, **1903**, **44**, 721-732; [18/8]. Upsal., Lab. de l'Univ. (*E. Briner.*)

Berthelot, *Sur les impuretés de l'oxygène comprimé et sur leur rôle dans les combustions opérées au moyen de la bombe calorimétrique*. L'oxygène électrolytique est accompagné d'H dont il faut tenir compte. — *A. ch.*, **1903**, [7], **29**, 433-440; Août. (*A. Granger.*)

T. Haga, *Peroxylaminosulfonates et hydroxylaminotrisulfonates* (*Sulfazylates et métasulfazylates*). Voyez *Proc.*, **1903**, **19**, 281. — *Soc.*, **1904**, **85**, 78-107; Janvier. Tokyo, Imperial University, College of science. (*Ed. Salles.*)

E. Divers. *Acide peroxylaminosulfonique*. Voyez *Proc.*, **1903**, **19**, 283. — *Soc.*, **1904**, **85**, 108-110; Janvier. (*Ed. Salles.*)

E. Divers, *Constitution du peroxyde d'azote*. Voyez *Proc.*, **1903**, **19**, 283. — *Soc.*, **1904**, **85**, 110-113; Janvier. (*Ed. Salles.*)

A. Angeli et **F. Angelico**, *Sur quelques réactions du nitroxyle*. Les aut. ont déjà démontré que les sels de l'ac. nitrohydroxamique se décomposent facil. en nitrites et en nitroxyle (AzOH) : $HOAz{:}AzO^2H = AzO^2H + AzOH$. Ce dernier s'additionne facil. aux aldéhydes, aux dérivés nitreux, aux amines. Avec les aldéhydes on obtient les ac. hydroxamiques. $R.COH + AzOH = R.C(OH){:}AzOH$. Avec les dérivés nitreux on obtient les nitrosohydroxylamines, $R.Az\left\langle{AzO \atop OH}\right.$ ou $R.Az\left\langle{AzOH \atop O}\right.$.

Avec les amines secondaires de la série grasse, on obtient des tétrazones :

$$R^2AzH + AzOH = R^2.Az\left\langle{AzOH \atop H}\right. \qquad 2R^2Az\left\langle{AzOH \atop H}\right. = 2H^2O + R^2Az.Az : Az.Az.R^2$$

— *G.*, **1903**, **33**, [II], 239-244; 10/11. Palerme, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

A. Angeli et **F. Angelico**, *Nouvelles recherches sur l'acide nitrohydroxamique*. On obtient facil. les sels de l'ac. nitrohydroxamique; au contraire, les aut. n'ont pas réussi à préparer ses éthers, car le sel d'argent est instable, ainsi que ceux de la plupart des ac. hydroxamiques. Il se décompose aussitôt formé, suivant l'équation : $AgOAz : AzOOAg = AzO^2Ag + AzO + Ag$. Le groupe AzOH est additionné facil. par les aldéhydes, avec formation d'ac. hydroxamiques :

$$\begin{matrix} AzOH \\ \| \\ AzOOH \end{matrix} + R.COH = \begin{matrix} AzOH \\ \| \\ R - C - OH \end{matrix} + AzO^2H$$

Ceux-ci donnent avec les ac. dilués la réaction :

$$R - \overset{\overset{AzOH}{\|}}{C} - OH + H^2O = R - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - OH + AzH^2OH$$

Ces deux réactions permettent d'obtenir de nouveau les composants de l'ac. nitrohydroxamique. Au contraire, en faisant agir directement les acides sur l'ac. nitrohydroxamique, celui-ci se décompose suivant l'équation : $H^2Az^2O^3 = H^2O + 2AzO$. Les aut. ont tenté d'obtenir l'ac. nitrohydroxamique par l'action de l'ac. nitreux sur les ac. hydroxamiques, mais ces essais n'ont pas réussi. Ils concluent avec des considérations théoriques sur les composés qui contiennent le radical AzOH. — *G.*, 1903, 33, [II], 245-252 ; 10/11. Palerme, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

Henri Giran, *Recherches sur le phosphore et les acides phosphoriques.* L'aut. a publié déjà des notes sur ce sujet aux *C. r.*, on en trouvera l'analyse au *Rép.* Le présent mém. contient l'ensemble détaillé de ses recherches. — *A. ch.*, 1903, [7], 30, 203-288 ; Octobre. (*A. Granger.*)

Berthelot, *Sur la transformation du diamant en carbone noir (charbon) pendant son oxydation, et sur les changements isomériques des corps simples pendant les décompositions et combinaisons.* — *A. ch.*, 1903, [7], 29, 441-443 ; Août. (*A. Granger.*)

N. Pappadà, *Sur la coagulation de l'acide silicique colloïdal* (I). Expériences sur la vitesse de coagulation de l'ac. silicique colloïdal par plusieurs sels, acides et alcalis. — *G.*, 1903, 33, [II], 272-276 ; 10/11. Melfi, Lab. chim. de l'Inst. techn. (*Rossi.*)

J.-J. Dobbie, **A. Lauder** et **C.-K. Tinkler**, *Pouvoirs relatifs des hydrates alcalins et de l'ammoniaque mesurés par leur action sur la cotarnine.* Voyez *Proc.*, 1903, 19, 279. — *Soc.*, 1904, 85, 121-128 ; Janvier. Edinburgh, Museum of science and art. (*Ed. Salles.*)

H. Ditz, *Sur un mode de formation particulier de l'hydrate KOH + 2H²O.* Lorsqu'on purifie l'éth. par le proc. de Börrigter (*Fr.*, 1885, 25, 98), la potasse solide, introduite dans l'éth., se recouvre d'une couche brun foncé. Comme la prod. de cette couche brune coïncide avec la destruction des peroxydes contenus dans l'éth., l'aut. a voulu s'assurer si la form. de la subst. brune est due à la présence de peroxydes ou bien si elle est déterminée par la présence d'impuretés contenues dans l'éth. (aldéhyde, alcool). Dans ce but, l'aut. a introduit dans l'éth. déjà purifié par KOH, un cylindre de KOH frais et il a ajouté quelques gouttes d'eau oxygénée. La potasse, dans ces conditions, ne se recouvrait pas d'un enduit brun, mais il y avait form., au bout de plusieurs jours, de beaux cristaux. Ces cristaux se prod. aussi quand, au lieu d'eau oxygénée, on prend de l'eau. L'analyse assigne à ces cristaux la comp. $KOH + 2H^2O$. La soude caustique, traitée de la même manière, fournit aussi, bien que moins facil., des cristaux que l'aut. n'a pas examinés de plus près. — *Oest. Ch. Ztg.*, 1904, 7, 53-54 ; 1/2. (*Willenz.*)

J.-H. Van't Hoff, **E. Armstrong**, **W. Hinrichsen**, **F. Weigert** et **G. Just**, *Le gypse et l'anhydrite.* Dans ce mémoire sont rassemblés, sous une forme différente, les divers travaux ayant trait à la question du gypse et de l'anhydrite et parus dans d'autres périodiques, au cours des années : 1901, 1902, 1903. — *Ph. Ch.*, 1903, 45, 257-306 ; [13/10]. (*E. Briner.*)

Ch. Baskerville et **J.-W. Turrentine**, *Etude du praséodyme; préparation de matière pure ; le citrate de praséodyme.* Ce travail contient la descript. d'une nouv. méthode pour la préparation rapide de comp. purs du praséodyme. Elle consiste essentiellement à saturer une sol. aq. conc. d'ac. citrique par de l'hydrate de praséodyme exempt d'AzH^3, et ne contenant pas plus de 10 % de lanthane. La sol. est chauffée ; il se ppte immédiat. un citrate normal nouveau, qui est rapid. lavé. Les autres procédés ayant donné des résultats négatifs sont : pptation par l'iodate de K, fractionnement par HF, HCl gaz., formaldéhyde, fusion avec le pyrosulfate de K, hydrates alcalins, Na^2O^2, et essais de format. d'aluns. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 1, 46-53 ; Janvier. Chem. Dep., Univ. of North Carolina. (*L.*)

Ch. Baskerville et **R. Stevenson**, *Etude du néodyme ; préparation de matière pure ; essai de décomposition en ses constituants.* Ce travail renferme une méthode nouvelle et rapide pour débarrasser le néodyme du lanthane : la pptation fract. de la sol. des chlorures par saturation avec HCl gazeux. Un grand nbre de fract. ont été faits avec la matière pure dans le but de démontrer la complexité du néodyme, mais sans succès. Les méthodes employées furent : pptation fract. par HCl gaz. (plus de 100 fract.), fusion des nitrates doubles alcalins (23), pptation par l'oxalate d'Am primaire (31), sol. dans le carbonate d'Am et pptation par l'ac. acétique (3) ; pptation fract. par les bases organiques : aniline (4), benzylamine (29), pipéridine (19) et phénylhydrazine (8). — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 1, 54-64 ; Janvier. Chem. Dep., Univ. of North Carolina. (*L.*)

D. Gernez, *Sur la forme que prend toujours l'iodure mercurique en sortant de dissolution.* Mém. paru aux *C. r.*, 1903, 136 ; analysé *Rép.*, 1903, 3, 367. — *A. ch.*, 1903, [7], 29 417-432 ; Juillet. (*A. Granger.*)

A. Bouzat, *Composés cuproammoniques.* Les dégagements de chaleur des chlorure, sulfate et acétate de Cu dissous, dans la combinaison avec AzH^3, sont sensiblement égaux. En interprétant cette relation d'après la loi des modules, on voit que les sels ammoniacaux de Cu sont à considérer comme les sels de bases complexes dans lesquelles entrent $Cu(OH)^2$ et AzH^3. Dans la formation à partir du sel anhydre et de AzH^3, on trouve pour les chlorures et les sulfates cuproammoniques des formules corresp. et des dégagements de chaleur très voisins. Ces corps doivent donc renfermer des

radicaux complexes qui se transportent de l'un à l'autre sans altération. Il se forme dans cette réact. des radicaux où l'H de AzH^4 est remplacé par Cu et d'autres groupements ammonium. En dissolvant l'oxyde de Cu dans la solut. de AzH^3, le dégag. de chaleur est faible ; mais la base formée est très puissante et a des chaleurs de neutralisation supérieures à celles de CuO et $(AzH^4)^2O$, car elle peut déplacer l'ammoniaque de ses sels, donner lieu à des équilibres avec K^2O et CaO en solut. conc. fortement ammoniacale. L'aut. a obtenu par l'act. de AzH^3 liquéfié $CuCl^2,6AzH^3$ et $SO^4Cu,5AzH^3$ dont il a pu déduire par dissociation méthodique : $CuCl^2,4AzH^3$ et $SO^4Cu,4AzH^3$. Le chlorure $CuCl^2,AzH^3$ H^2O était déjà connu mais en opérant avec des solut. de conc. différentes en AzH^3 on a pu isoler $CuCl^2,5AzH^3$ 3/2 H^2O et $CuCl^2,.2AzH^3$ 1/4 H^2O. — *A. ch.*, **1903**, [7], **29**, 305-382 ; Juillet. (*A. Granger.*)

P. Düllberg, *Sur les propriétés des vanadates en solution aqueuse.* Les mesures ont consisté en des essais de neutralisation et en des déterminations d'abaissement de points de cong. Les mol. de métavanadate de soude sont polymérisées et répondent à la formule $(NaVO^3)^3$. Les sol. de pyrovanadates contiennent non pas les ions $HVO^{4''}$, mais des ions $V^2O^{7'''}$. L'orthovanadate subit en sol. l'hydrolyse suivant : $2Na^3.VO^{4'''} = Na^4.V^2O^{7''''} + 2Na.OH'$. La présence de H^2O^2 transforme le pentoxyde V^2O^7 en ac. hexavanadique : $H^4V^6O^{17}$; cet acide peut être produit par l'action d'un ac. minéral sur une sol. dil. d'ac. hexavanadique. Au contraire de ce qui se passe chez les phosphates, les métavanadates se transforment d'eux-mêmes en pyro- et orthovanadates. — *Ph. Ch.*, **1903**, **45**, 129-181 ; [22/9]. Leipzig, Institut de Chimie physique. (*E. Briner.*)

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique théorique.

Marcel Descudé, *Condensations par le chlorure de zinc.* $ZnCl^2$ est un puissant provocateur de réact. Parmi les plus intéressantes se place celle des acides et des anhydrides avec le méthanal polymérisé $(CH^2O)^n$, qui donne lieu à la formation de deux groupes de composés : $R.COO(Cl)CH^2$ et $(R.COO)^2CH^2$. Ce sont les corps appartenant à la série grasse qui réagissent le mieux ; les corps du premier groupe entrent plus facil. en réact. que ceux du second. Ces corps se comportent comme des éthers-sels, mais des éthers corresp. à un glycol instable, le glycol méthylénique. Dans le cas de ces composés, on ne voit apparaître que les débris du glycol méthylénique CH^2O et H^2O, dans les réact. telles que la saponification. L'aldéhyde formique entre alors en réact. Ainsi, quand on fait agir AzH^3 sur le dibenzoate de méthylène $(C^6H^5.COO)^2CH^2$, il se forme d'abord de la benzamide, puis du méthylène-dibenzamide par suite de l'action produite par CH^2O sur la benzamide. La réact. de ces corps sur les alcools les différencie des éthers-sels ordinaires, car les corps du premier groupe donnent naissance dans ces conditions à HCl, à l'éther-sel corresp. à l'alcool employé, au formal corresp. à cet alcool. Ces composés se comportent souvent comme les chlorures d'ac. et les anhydrides, en même temps que CH^2O réagit à son tour ; tout se passe comme si, au moment de la réact., les deux composants agissaient chacun de leur côté. Il en est ainsi dans l'action des alcools, action qui ne diffère que par l'apparition d'un formal. Ces composés sont une source de CH^2O à l'état naissant, au même titre que les formals eux-mêmes. — *A. ch.*, **1903**, [7], **29**, 486-560 ; Août. (*A. Granger.*)

Louis Meunier, *Sur l'emploi de l'amalgame de magnésium en chimie organique.* Mém. paru aux *C. r.*, **1903**, **137**, 714 ; analysé *Rép.*, **1904**. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1175-1178 ; 20/12. (*A. Granger.*)

Jul. Wagner et **F. Hildebrandt**, *Sur le détachement d'ions hydrogène du groupe méthylène.* R. Ehrenfeld a conclu de recherches analytiques et électriques sur les ac. succinique et malonique (*Z. f. Elektroch.*, **1903**, **9**, 335 ; analysé *Rép.*, **1904**) que des ions H peuvent se détacher des groupes méthyléniques. Les aut., par des exp. de titration sur les ac. succinique, benzoïque, tartrique, cinnamique, citrique, salicylique, etc., montrent qu'il n'en est rien et que les résultats qui ont conduit Ehrenfeld à sa conclusion sont entachés d'erreur. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 4129-31 ; 12/12, [26/11]. Leipzig, Phys. chem. Inst. der Univ. (*L.*)

E. Wagner et **I. Hertzmann**, *Oxydation du gem-diéthylméthyléthylène par le permanganate.* D'après Saytzef jun., l'heptylène préparé en chauffant le triéthylcarbinol avec l'ac. oxalique n'est pas oxydé en glycol, mais bien en triéthylcarbinol, par MnO^4K, ce qui est contraire au mode d'action ordinaire de MnO^4K sur la liaison éthylénique. Cette assertion est inexacte : 11gr.,7 d'heptaméthylène traités par une solut. de MnO^4K à 1 % ont donné 6gr.,3 de glycol, Eb. 200-203°, de l'aldéhyde acétique et 1gr. d'un alcool-cétone, $C^7H^{14}O^2$, Eb. 165-167°. — Ж., **1903**, **35**, 540. Varsovie, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

I. Iotsitch, *Synthèse des alcools tertiaires halogénés.* L'aut. fait réagir les comp. organomagnésiens sur l'éther de l'ac. trichloracétique ; avec l'iodure de magnésium-méthyle, il a obtenu un trichlortriméthylcarbinol identique à celui que Willgerodt a préparé par action de KOH sur le mélange d'acétone et de chloroforme $CCl^3.COH(CH^3)^2$. — Ж., **1903**, **35**, 553. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

A.-E. Favorsky, *Recherches sur les actions du chlorure de zinc et de l'acide sulfurique sur l'alcool isobutylique.* L'action de $ZnCl^2$ ou de SO^4H^2 sur l'alcool isobutylique fournit, outre l'isobutylène, produit normal de la déshydratation, le butylène normal et le pseudobutylène, ce dont on n'a donné jusqu'ici que des explications hypothétiques Sur le conseil de l'aut., Mme Dombrovaia a étudié l'action de $ZnCl^2$ sur l'alcool isobutylique. Parmi les produits, elle a trouvé le diisobutylène.

Ce fait semble confirmer la théorie de la formation de l'isobutylidène qui s'isomériserait finalement en donnant du pseudobutylène ; mais l'isobutylidène doit aussi pouvoir se polymériser : de là la présence du diisobutylène dans les produits de la réact. Il se pourrait donc que par action des déshydratants sur les alcools primaires les éléments de l'eau fussent enlevés au même C; s'il en est ainsi, par action de $ZnCl^2$ sur l'alcool butylique secondaire, on doit obtenir, outre le butylène normal et le pseudobutylène, produits normaux, l'isobutylène provenant de l'isomérisation du pseudobutylidène $CH^3.\ddot{C}.CH^2.CH^3$. C'est, en effet, ce qui vient d'être observé par BYSOF. — Ж., **1903**, **35**, 543. Saint-Pétersbourg, University. (*Corvisy.*)

A.-E. Favorsky, *Sur l'équilibre mobile entre les halohydrines isomères.* L'aut. et ses élèves ont constaté que certaines transformations isomériques des halohydrines sont réversibles : le bromure d'isobutyle chauffé à 220-230° est transformé en bromure tertiaire, et ce dernier peut inversement être transformé en bromure d'isobutyle : $(CH^3)^2CH.CH^2Br \rightleftarrows (CH^3)^2CBr.CH^3$. De même, le bromure d'isobutylène chauffé à 200-215° se transforme en bromure de méthyltriméthylène-α, et inversement : $(CH^3)^2CBr.CH^2Br \rightleftarrows \begin{matrix} CH^2Br \\ CH^2Br \end{matrix}\!\!>CH.CH^3$. D'autres halohydrines sont étudiées actuellement dans le lab. de l'aut. — Ж., **1903**, **35**, 546. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

A. Villiers, *Sur l'éthérification des acides minéraux.* Mém. réunissant des notes insérées aux *C. r.*, **1903**, **136**, et analysées *Rép.*, **1903**, **3**, 462. — *A. ch.*, **1903**, [7], 29, 561-574. (*A. Granger.*)

R. Behrend et **P. Hesse**, *Sur les condensations des éthers aminocrotoniques avec les isosulfocyanates.* L'isosulfocyanate de phényle réag. sur l'éther aminocrotonique pour former : d'une part, un prod. de condens., le phénylméthylthio-uracile (I) ; d'autre part, un prod. d'add., l'éther de l'ac. iminoacétothiomalonanilique (II) ; le second se forme en gr. quant. à froid, le premier surtout lorsqu'on chauffe à 130-140°.

```
       C6H5Az    COOC2H5    C6H5.Az — CO
         ||   +   |                |     |
(I)      CS       CH      =       CS    CH     + C2H5OH
                  ||               |     ||
          H2Az.C.CH3             HAz  — C.CH3

          CH3.C.AzH2                  CH3.C:AzH
(II)          ||       + CSAzC6H5 =         |
       C2H5CO2.CH                 C2H5CO2.CH.CSAzHC6H5
```

Avec l'isosulfocyanate de méthyle on obt. de même la méthylthiamide de l'éther iminoacétomalonique à froid, et le diméthylthio-uracile vers 150°. Ce dernier, chauffé avec HCl conc., perd S qui est remplacé par O avec formation de β-diméthyluracile. — *A.*, **1903**, **329**, n° 3, 341-50 ; 21/11, [8/10]. Hannover, Org. chem. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

R. Behrend et **A. Lindner**, *Préparation de l'éther Az-chloraminocrotonique.* On dissout l'éther aminocrotonique dans l'éther, ajoute de la glace pulvérisée, puis la quant. calculée d'une sol. d'hypochlorite de K aussi neutre que possible, et on agite. On dist. l'éther et fait crist. le résidu de l'éth. de pétr. — *A.*, **1903**, **329**, n° 3, 367 ; 21/11. Hannover, Org. chem. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

L. Gattermann et **F. Maffezzoli**, *Sur la préparation des aldéhydes au moyen des combinaisons organomagnésiennes.* GRIGNARD a montré que 2 mol. de comb. organomagnésienne réag. sur 1 mol. d'éther formique pour former un alcool secondaire. Les aut. ont trouvé que 1 mol. de comb. organomagn. peut réagir sur un excès d'éther formique pour donner un aldéhyde, d'après l'équat. : $CH^3.C^6H^4.Mg.Br + H.COOC^2H^5 = Br.Mg.OC^2H^5 + CH^3.C^6H^4.CHO$. Les aut. ont préparé par ce procédé l'ald. o-toluylique à partir de l'o-bromotoluène, le benzaldéhyde, l'anisaldéhyde, l'α-naphtaldéhyde, etc. La méthode s'applique aussi à la série grasse. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 4152-53 ; 12/12, [2/12]. Freiburg-i-B., Chem. Univ. Lab. (*L.*)

C. Goldschmidt, *Réactions avec le formaldéhyde.* Par l'action du formaldéhyde sur la diméthylaniline en solution alcoolique, il y a form., après quelques jours de repos, de petites feuilles de tétraméthyldiamidodiphénylméthane. En partant de méthyldiphénylamine, de formaldéhyde et d'ac. chlorhydrique, on prod. un alcool anhydre à F. élevé, insol. dans les solvants. A l'air, il se colore en bleu ; chauffé avec les oxydants, il fournit une résine bleue. Lorsqu'on fait bouillir une solution alcoolique de méthyldiphénylamine avec le formaldéhyde et quelques gouttes d'ac. chlorhydrique, il y a form. d'une huile qui se solidifie bientôt; de même, en remplaçant la méthyldiphénylamine par la monométhylaniline, on obtient un ppté cristallin composé de plusieurs corps. On les sépare par l'alcool ; l'un y est insol. et F. env. 130°, l'autre y est très sol. et F. env. 63°. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 59 ; 20/1. Genève. (*Willenz.*)

E. Blaise et **G. Guérin**, *Sur l'aldéhyde en C^{11}.* L'oxydation ménagée de l'ac. hydroxylaurique donne l'undécanal. On chauffe dans un ballon de WURTZ, placé dans un bain de sel maintenu à l'ébullition, 10gr. ac. oxylaurique, 10gr. PbO^2 et 10gr. H^2SO^4 étendu de 30 p. H^2O. Un réfrigérant adapté à la petite tubulure permet la condensation des produits qu'on entraîne à l'aide d'un courant de vapeur. Il se condense un liq. aqueux qui se recouvre d'une couche huileuse d'undécanal. On sature le liq. de $(AzH^4)^2SO^4$, puis enlève à l'éther. Le résidu de la dist. de la solut. éthérée est fractionné dans le vide. Sous 18mm., l'undécanal passe à 116°-117°. Il se solidifie en se polymérisant, F. + 46-47°. Quand on le chauffe au-dessus de son poids d'éb. il se dépolymérise, mais en même

temps se condense par perte de H^2O. L'undécanal est liq.; F.—4°. Le polyundécanal est un trimère. Agité avec $NaHSO^3$, l'undécanal se polymérise sans produire de combinaison; il réduit $AgAzO^3$ ammoniacal, recolore le réactif de SCHIFF et donne la réact. avec le β-naphtol indiquée par BARBET et GENDRIER. En faisant réagir 1 mol. d'undécanal et 1 mol. ac. pyruvique sur 1 mol. β-naphtylamine, on a l'ac. déci-β-naphtylcinchoninique. L'aut. a obtenu également la semi-carbazone F. 103°, la diundécylidène-azine F. 57°, l'oxime F. 72°, l'undécanol par Zn et ac. acét., Eb. 30mm. 146°; ND 1, 4392.— *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1202-1208; 20/12. Nancy, Inst. chim. (*A. Granger.*)

E. Blaise et **G. Guérin**, *Sur l'undécyléthylcétone*. Les aut. ont transformé la lauramide, obtenue par l'action de AzH^3 aqueuse sur le chlorure de lauryle, en nitrile laurique au moyen de P^2O^5. Le lauronitrile (F. 4°; Eb. 100mm. 198°) est chauffé avec 2 mol. 1/4 C^2H^5I, 2 at. 1/2 Mg et un poids d'éther double de celui de C^2H^5I. La réact. est vive; quand elle est finie, on traite doucement par H^2O, puis par H^2SO^4 à 10 %. On décante la couche éthérée, lave avec hyposulfite de Na, Na^2CO^3, puis H^2O. La solut. éthérée, séchée avec Na^2SO^4, est évaporée et la cétone reste. On distille dans le vide, puis dissout dans CH^3OH et le fait crist. par refroid. L'undécyléthylcétone dist. à 152° sous 16mm., F. 34°. Le mém. décrit en outre les propriétés et la préparation des oxime et semicarbazone, solides crist. F. 40° et 92°. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1208-1211; 20/12. Nancy, Inst. chim. (*A. Granger.*)

E. Blaise et **G. Guérin**, *Action du perchlorure de phosphore sur la méthylundécylcétone-oxime*. On introduit 10gr. d'oxime et 40gr. d'éther anhydre dans un ballon, puis avec précaution 20gr. de PCl^5. La réact. est vive au début, on la termine au b.-m. On décante la solut. éthérée et on lave le PCl^5 en excès avec le même réactif. Les solut. éthérées sont versées dans H^2O, puis décantées, lavées avec $KHCO^3$, séchées sur Na^2SO^4 et débarrassées du solvant par dist. Le résidu se prend en masse que l'on peut séparer en undécylacétamide et undécylméthylcétone. Dans ce cas il ne se forme qu'une seule amide, celle qui correspond au radical ac. le plus énergique, l'undécylacétamide, qui est l'unique produit de la transposition. S'il existe une différence considérable entre les alcoyles de la cétone génératrice, on n'obtient qu'une seule amide. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1211-1216; 20/12. Nancy, Inst. chim. (*A. Granger.*)

Marcel Delépine, *Action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhydate d'ammoniaque et l'éthylidèneimine*. CAzH agit sur l'aldéhydate d'AzH^3 en donnant deux nitriles $2AzH^3.CH(CH^3)CAz$ et $AzH[CH(CH^3).CAz]^2$. En versant CAzH sur l'éthylidène-imine, sèche ou dissoute ou délayée dans chlf. ou suspendue dans l'éther anhydre et refroidie vers 0°, on a la même réact. Il est bon d'opérer avec CAzH étendu de son volume du véhicule choisi, pour éviter une réact. trop vive. On ne peut donc avoir que la moitié de l'aminopropionitrile qu'indiquait l'équation classique: $CH^3.CH.OH.AzH^2 + CAzH = CH^3.CH.CAz.AzH^2 + H^2O$. On peut extraire facil. ce corps sous forme de sulfate pur. On fait la réact. avec l'aldéhydate ou l'éthylidèneimine froid; on verse alors dans le mél. refroidi entre 8° et 10° un léger excès d'ac. anhydre, puis on ajoute un mél. de $H^2SO^4 + H^2O$ et 2 vol. alcool fort jusqu'à acidité au tournesol. On élimine par essorage le $(AzH^4)^2SO^4$ déposé et l'on filtre. Dans le liq. on verse du mél. acide précédent, ce qui donne une nouvelle pptation, formée par du sulfate d'aminopropionitrile, jusqu'à acidité au méthylorange. Le sulfate est lavé à l'alcool, à l'éther et séché dans le vide. L'aminopropionitrile ne distille pas sans décomp. En partant des produits faits en solut. aq. ou de l'aldéhydate, la distillation donne d'abord de l'eau et $CAz.AzH^4$ sous 20mm.. Avec l'éthylidèneimide et CAz ayant réagi en présence de chlf. ou d'éther, il ne se dégage pas H^2O, mais AzH^4CAz seul. A 68°-73°, ensuite, il passe un liquide riche en aminopropionitrile, puis un mél. à 75°-110°, et à 110°-125° un produit miscible à H^2O. En reprenant ces portions pour les purifier par dist. on obtient un liq. Eb. 65° qui abandonne des cristaux. Le liq. est l'éthylidèneaminopropionitrile, Eb. 760mm. 152°, D_4^0 0,9085; les cristaux sont formés par de l'éthylidène-bisaminopropionitrile, F. 74°-75°, sol. dans la plupart des liq. à part l'éther. L'aut. termine son mém. par une discussion des réact. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1178-1190; 20/12. (*A. Granger.*)

Marcel Delépine, *Dérivés de l'α-aminopropionitrile*. L'aut. décrit les chlorhydrate, chloroplatinate, sulfate, picrate et tartrate. Le sulfate, chauffé avec $Ba(OH)^2$ en quantité suffisante pour déplacer la base et saponifier le nitrile, donne de l'alanine après pptation de Ba par H^2SO^4. Le mém. contient aussi les préparation et description des acétyl et benzoylaminopropionitrile, les α-cyanéthylphényl-urée, méthylsulfo-urée, phénylsulfo-urée et la 1-phényl-4-méthylsulfohydantoïne. L'α-aminopropionitrile a été dédoublé par l'ac. d-tartrique. Le tartrate de r-aminopropionitrile est dissous dans 3 p. d'eau; en ajoutant à la solut. son vol. d'alcool, on a un ppté; une addition d'éther donne un ppté sensiblement identique au produit initial. Le premier ppté donne $[\alpha]_D + 13°$; le résidu a $[\alpha]_D + 23°$. La partie intermédiaire pptée par l'éther, soumise au même traitement, se scinde en deux parties ayant pour $[\alpha]_D$ les valeurs $+ 13°$ et $+ 23°$. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1190-1196; 20/12. (*A. Granger.*)

Marcel Delépine, *Basicité des α-aminonitriles*. La substitution cyanée fait descendre la chaleur de neutralisation de 10Cal. environ d'après vérifications expérimentales faites sur les méthyl et éthylamines et les cyano-méthyl et cyanoéthylamines. La basicité est considérablement atténuée, tout en restant supérieure à celle des amines aromatiques ou quinoléiques. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1196-1198; 20/12. (*A. Granger.*)

Marcel Delépine, *Action de l'acide cyanhydrique sur quelques imines*. Dans l'action des imines aldéhydiques avec CAzH, il y a une réact. toujours dominante; la double liaison disparaît par suite de la scission de CAzH en CAz et H. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1198-1202; 20/12. (*A Granger.*)

M. Delépine, *Sur les α-aminonitriles*. Ce sont des bases moyennes de force très inférieure à celle des alcalis et des amines grasses, supérieure à celle des amines aromatiques. L'α-aminoproprionitrile

donne facilement, par suite de sa fonction amine, l'acétyl et le benzoylaminopropionitrile, F. 102° et F. 100°. Ce corps, de même que le méthylaminoacétonitrile, par suite de cette même fonction amine, donne avec les éthers isocyaniques des urées cyanées: l'α-cyanéthylphénylurée, F. 135°; l'α-cyanéthylméthylsulfo-urée, F. 168-169°; l'α-cyanéthylphénylsulfo-urée, F. 185°; la cyanotriméthylsulfo-urée, F. 94°,5, la méthylcyano-méthylphénylurée, F. 83°. Comme l'α-aminopropionitrile contient un C asymétrique, l'aut. l'a dédoublé au moyen de l'ac. *d*-tartrique, qui forme un sel acide hydraté $C^3H^6Az^2,C^4H^6O^6,H^2O$; $[\alpha]_D + 18°$ en solut. aqueuse à 1/40. La solut. aqueuse saturée, pptée par l'alcool, donne un corps $[\alpha]_D + 13°$, le *d*-tartrate de *l*-aminopropionitrile; par l'éther on ppte ensuite le *l*-benzoylaminopropionitrile, $[\alpha]_D - 55°,84$. Les α-aminonitriles se prêtent donc aux réact. que permet leur double fonction. — *C. r.*, 1903, 137, 1257-1259; [28/12*]. (*A. Granger.*)

Aug. Klages et **S. Margolinski**, *Synthèses de bétaïnes au moyen des aminonitriles dialkylés.* Les aminonitriles dialkylés $R^2Az.CH^2.CAz$ se comb. avec les iodures d'alkyles pour former des iodhydrates $R^3Az(I).CH^2.CAz$, qui, traités par l'oxyde d'argent humide, donnent des bases quaternaires $R^3Az(OH).CH^2.CAz$, que les aut. nomment *nitriles de bétaïnes*, car ils se transf. par sapon. avec perte d'AzH^3 en bétaïnes. Ces nitriles de bétaïnes sont des sirops fort. alcalins, qui retiennent énergiquement de l'Ag en sol.; il faut les ppter à froid à l'état de picrates, que l'on sapon. ensuite par la baryte.

Le diéthylaminoacétonitrile $(C^2H^5)^2Az.CH^2.CAz$ est une huile qui se comb. avec CH^3I pour former un iodométhylate, F. 190-191°, dont AgOH sépare une base dont le picrate se ppte en aig. jaunes, F. 166-168°. Par sapon. de ce dernier, on obt. la *méthyl-diéthylbétaïne* $(CH^3)(C^2H^5)^2Az.CH^2CO.O$, dont le chlorhydrate crist. en feuillets blancs, F. 194°. D'une façon analogue, on obt. le nitrile de la triéthylbétaïne (picrate, F. 193°) et la *triéthylbétaïne* (chloraurate, F. 162°); la *α-méthyldiéthylpropiobétaïne* $(CH^3)(C^2H^5)^2Az.CH^2(CH^3).CO.O$, F. 117-119°; l'*α-triéthylpropiobétaïne*, F. 90-92°; la *méthyldiéthyl-α-phénylbétaïne*, F. 85-87°; la *méthylpipéridobétaïne*, F. 116-118°. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4188-94; 12/12, [2/12]. Heidelberg, Univ. Lab. (*L.*)

H.-F. Klatt, *Condensation du glucose par fusion avec le chlorure d'ammonium.* En condensant le glucose anhydre par fusion avec 1 % de AzH^4Cl, il se forme, avec élimination d'eau, des *glucosines* et, à côté de glucose inaltéré, des mat. col. brunes et des subst. humiques insol. dans l'eau; on n'a pu constater la product. de sucres formant des osazones. Avec la phénylhydrazine et la p-bromophénylhydrazine, ces glucosines ne donnent pas d'hydrazones ou d'osazones peu sol.; elles ne fermentent pas avec la levure, ne sont pas dédoublées par les diastases, réduisent la sol. de Fehling et les sol. alcalines d'Ag, sont dédoublées de nouveau en glucose par les ac., sont oxydées par l'ac. nitrique en ac. des sucres dextrogyres et non colorées par I. Par pptation fract. avec l'alcool, on obt. des fract. de tête dont la polarisation ne s'accroît plus par fractionn. ultérieur. Les analyses conduisent à attribuer à ces glucosines la form. $(C^6H^{10}O^5)^8.H^2O$; mais les détermin. de poids mol. indiquent des mol plus petites, comme $(C^6H^{10}O^5)^2.H^2O$ et $(C^6H^{10}O^5)^4.H^2O$. Ces glucosines ressemblent à celles de Grimaux, mais ne sont point identiques. L'aut. poursuit ses recherches. — *A.*, 1903, 329, n° 3, 350-62; 21/11. Hannover, Org. Chem. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

L. Maquenne, *Recherches sur l'isoglucosamine.* Mém. paru au *C. r.*, 1903, 137, 658, analysé *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1216-1218: 20/12. Paris, Museum. (*A. Granger.*)

Ch. Porcher, *Sur la lactophénylosazone.* Par la dessiccation à l'étuve à 50° ou sur H^2SO^4 ou même à l'air libre, la lactosazone perd H^2O en se transformant en anhydrolactosazone; la fusion lente étant accompagnée d'une déshydratation donne par suite des nombres variables. Cette déshydratation a lieu même au sein de H^2O bouillante quand on soumet la lactosazone à des ébull. répétées. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1225-1227; 20/12. Lyon, École vétérinaire. (*A. Granger.*)

B.-F. Davis et **A.-R. Ling**, *Action de la diastase de malt sur la pâte d'amidon de pomme de terre.* Voyez *Proc.*, 1903, 19. — *Soc.*, 1904, 85, 16-29; Janvier. Londres, 74 Great Tower Street. (*Ed. Salles.*)

L. Maquenne, *Sur la rétrogradation de l'empois d'amidon.* L'empois d'amidon doit être considéré comme un colloïde, sensible aux mêmes influences que les corps signalés par Graham. (L'aut. appelle *rétrogradation* de l'empois, préparé en présence seulement d'H^2O pure et des matières minérales que renferme l'amidon, le phénomène essentiellement progressif par suite duquel ce corps tend à reprendre une forme voisine de celle qu'il représente dans l'amidon cru.) Il n'est pas impossible, par conséquent, que, en l'absence de toute matière étrangère, l'empois d'amidon se conserve indéfiniment sans altération. — *C. r.*, 1903, 137, 1266-1268, [28/12*], *Bl.*, 1903, [3], 29, 1218-25; 20/12. Paris, Muséum. (*A. Granger.*)

C. Jene, *Sur le coton-poudre de la Pharmacopée allemande.* Bien que travaillant exactement d'après les indications de la Pharmacopée allemande, l'aut. n'est pas parvenu à obtenir du coton-poudre sol. dans un mélange de 1 p. d'alcool et de 7 p. d'éth. Le prod. obtenu n'était pas même complètement sol. dans un mélange de 1 p. d'alcool et de 3 p. d'éth. Lorsqu'on opère la nitration à une t. plus élevée, la solubilité du prod. augmente, mais le rendement diminue fortement. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 61; 20/1. Stuttgard, Chem. Technol. Lab. der Technischen Hochschule. (*Willenz.*)

N.-D. Zélinsky, *Sur le triméthyl-1:2:4 — pentaméthylène.* Méthylant en sol. xylénique en présence de Na l'éther éthylique de l'ac. méthyl-δ-céto-β-pentaméthylènecarbonique de Dieckmann, on obtient l'éther éthylique de l'ac. diméthyl-2:4-cyclopentanone-1-carbonique-2, Eb. 108-109°. Cet

éther, par éb. avec SO^4H^2 ét., forme la diméthyl-2:4-cyclopentanone-1; Eb. 151-152° (corr.); $D^{20,5}_{4} = 0,8911$; $N^{20,5} = 1,4329$; $[\alpha]_D = 123°,89$.

Par l'iodure de magnésium-méthyle, cette cétone est transformée en un alcool tertiaire, le triméthyl-1:2:4-cyclopentanol-1, et ce dernier en le triméthyl-1:2-4- pentaméthylène. — Les const. de l'alcool sont: Eb. 157-158° sous 747mm.; $D^{21}_{4} = 0,8850$; $N^{21} = 1,4421$; $[\alpha]_D = 15°$. Celles du carbure sont: Eb. 112,5-113° (corr.); $D^{20}_{4} = 0,7565$; $N^{20} = 1,4156$. — Ж., **1903**, **35**, 564. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

J. Jotsitch, *Action du magnésium-phényl-acétylène sur l'épichlorhydrine.* Par action du bromure de magnésiumphényl-acétylène $C^6H^5.C \vdots CMgBr$ sur l'épichlorhydrine en sol. dans l'éther, on a obtenu les produits suivants: 1° le phénylacétylène $C^6H^5.C \vdots CH$, Eb. 140-141°; 2° la chlorobromhydrine $CH^2Br.CHOH.CH^2Cl$, Eb. 190-191° et 82-82°,5 sous 15mm.; $D^0_0 = 1,7622$; $D^{20}_0 = 1,7335$; 3° la phénylacétylène-épichlorhydrine $C^6H^5.C \vdots C.CH^2.CHOH.CH^2Cl$ ou $C^6H^5C \vdots C.CH \langle {CH^2OH \atop CH^2Cl} $ liq. épais; Eb. 166-167° sous 15mm.; 4° le diphényldiacétylène $C^6H^5.C \vdots C.C \vdots C.C^6H^5$, F. 87-88°.

La chlorobromhydrine se forme aussi par action de comp. organo-magnésiens à radicaux saturés, tels que le bromure de magnésium-éthyle. — Ж., **1903**, **35**, 554. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

J. Jotsitch, *Action du magnésium-phényl-acétylène sur le nitrobenzène.* Dans la réact. du magnésium-phényl-acétylène sur le nitrobenzène en sol. dans l'éther, on obtient une matière crist. insol. dans l'éther; après décomp. de cette matière par l'eau, il se forme un corps crist. de formule brute $C^{10}H^{16}$, un peu sol. dans l'éther, moins sol. dans l'alcool, insol. dans l'eau, les acides et les alcalis. — On continue l'étude de ce corps. — Ж., **1903**, **35**, 555. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

J.-C. Cain, *Dérivés halogénés des diphényle et dihydroxydiphényle.* Voyez *Proc.*, **1903**, **19**, 284. — *Soc.*, **1904**, **85**, 7-11. Bury, Lancashire Municipal Technical school. (*Ed. Salles.*)

J. Meisenheimer, *La réduction des dinitrobenzènes.* Lorsqu'on ajoute un réducteur (SnO, hydroxylamine) à une sol. d'o-dinitrobenzène (I) dans KOH et CH^3OH, le mél. se colore en bleu-violet foncé. Si l'on dilue avec H^2O la sol. redevient claire, ce qui prouve que tout le dinitrobenzène a disparu; elle doit renfermer un sel alcalin qui n'a pu être isolé; si l'on acidifie, il se ppte à côté d'autres produits, de l'o-nitro-nitrosobenzène (II) qui crist. en aig. jaune vert, F. 126. L'aut. explique comme suit la form. de ce corps:

O:Az:O (cycle) .Az:O (I) + H^2 = O:Az.OH (cycle) :Az.OH — H^2O = O:Az:O (cycle) .Az:O (II)

$\frac{O}{KO}$>Az:(cycle):Az<$\frac{O}{OK}$ (III)

Le p-dinitrobenzène se comporte de la même façon, mais il est possible d'isoler le sel alcalin intermédiaire (III) qui crist. en feuillets jaunes. Acidifié, il donne le p-nitro-nitrosobenzène, aig. jaune vert, F. 118-119°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 4174-77; 12/12. Berlin, Chem. Lab. der landwirthschaftl. Hochschule. (*L.*)

A. Wohl, *Etude de la réaction entre le nitrobenzène et l'aniline en présence d'alcali.* L'act. du nitrobenzène sur l'aniline en sol. alcaline donne lieu à la form. non seul. d'azobenzène, mais aussi de phénazine $C^6H^4 \langle {Az \atop Az} \rangle C^6H^4$ et de son oxyde interne. La réact. s'explique en admettant que le nitrobenzène se transf. en sol. alcaline en o-quinone-oxime ou o-nitrosophénol; celui-ci se condense avec l'aniline: $C^6H^4 \langle {Az.OH(1) \atop O(2)} + H^2Az.C^6H^5 - H^2O = C^6H^4 \langle {Az.OH(1) \atop Az.C^6H^5} \rightarrow C^6H^4 \langle {AzO \atop AzH.C^6H^5}$ $\rightarrow C^6H^4 \langle {Az(OH) \atop AzH} \rangle C^6H^4$, produit qui donne la phénazine par perte d'eau et son oxyde par l'act. d'un excès de nitrobenzène.

Avec la p-quinone-oxime ou p-nitrosophénol, la même série de réact. doit se poursuivre en s'arrêtant au stade p-nitrosodiphénylamine, la position para ne permettant pas la condens. ultérieure avec fermeture du noyau. C'est ce que l'aut. a vérifié; la p-nitrosodiphénylamine obt. fond à 145°; chauffée avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, elle se transforme en quinone-dioxime. Ces réactions confirment l'hypothèse admise pour la série ortho. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 4135-38; 12/12, [23/11]. Berlin, I. Univ. Lab. (*L.*)

A. Wohl, *Etude des azoxy-combinaisons.* On sait que les comb. azoxyques simples, comme l'azoxybenzène $\begin{matrix} C^6H^5.Az \\ | \\ C^6H^5.Az \end{matrix} \rangle O$, subissent facil. la transposition en comb. oxyazoïques, comme

$C^6H^4(OH).Az$
|| . L'aut. a essayé d'obt. la même transform. avec les comb. azoxyques cycliques,
$C^6H^5.Az$

comme l'oxyde de phénazine, $C^6H^4 \langle Az-O-Az \rangle C^6H^4$, mais il n'a pu y parvenir.

Par contre, à d'autres points de vue, les comb. azoxyques simples et cycliques offrent une grande ressemblance. Elles fourn. des prod. d'add. avec 2 mol. de Br; celui de l'azoxybenzène, assez instable, corresp. à celui de l'oxyde de phénazine, F. 132-133°. Toutefois, ce dernier est un peu plus basique et donne un chlorhydrate. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 4139-43; 12/12, [23/11]. Berlin, I. Univ. Lab. (*L.*)

A. Wohl, *Sur les diazoaminophénols et les hydroxylaminophénols.* L'aut., en collab. avec GOLDENBERG, a réussi pour la première fois à préparer des diazoaminophénols libres en opérant sur leurs éthers benzoylés qu'il saponifie final. en sol. alcaline en présence d'hydroxylamine qui empêche l'isomérisation quinoïde.

On part du chlorhydrate du benzoate de p-aminophénol $C^6H^5.CO.O.C^6H^4.AzH^2.HCl$, qui est diazoté par le nitrite de soude et HCl puis traité par l'aniline; on obt. le 1-diazoanilido-4-benzoyloxybenzène $C^6H^5.CO.O.C^6H^4.Az:Az.AzH.C^6H^5$, F. 132°,5, qui, sapon. par KOH en présence d'hydroxylamine, fournit le 1-diazoanilido-4-oxybenzène $HO.C^6H^4.Az:Az.AzH.C^6H^5$, F. 80°. On prép. de la même façon le diazo-p-toluido-4-oxybenzène, F. 63°. Si, dans la 1re réaction, on remplace l'aniline par la naphtylamine, on n'obt. pas un dér. diazoamidé, mais un amido-azoïque, le 1-benzoyloxy-4[α-naphtylamine-4-azo]-benzène, F. 183-184°, qui est sapon. en 1-oxy-4[α-naphtylamine-4-azo]-benzène, $OH.C^6H^4.Az:Az.C^{10}H^6.AzH^2$, F. 200° avec décomp.

L'aut. a égal. prép. un dér. de l'hydroxylaminophénol. On réd. l'acétate de p-nitrophénol par la poudre de Zn et $CaCl^2$ en sol. alcoolique bouillante; à côté du p-azoxyphénol, il se forme une subst. fort. réductrice, mais qui n'a pu être isolée. En opérant avec le benzoate de p-nitrophénol, le p-hydroxylaminophénol a été isolé sous forme de sa comb. avec le benzaldéhyde, le benzoate de benzylidène-p-hydroxylaminophénol, $C^6H^5.CO.O.C^6H^4.Az \langle O \,|\, CH.C^6H^5 \rangle$, F. 205°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 4143-52; 12/12, [23/11]. Berlin, I. Univ. Lab. (*L.*)

R. Behrend et **G. Eberhardt**, *Sur les dérivés monobenzoylés des deux dibenzylhydrazines.* Le chlorhydrate de dibenzylhydrazine en suspension dans l'éther est porté à l'ébull. avec de la soude et du chlorure de benzoyle; par filtration et refroid., il se dépose des crist. de monobenzoyl-symdibenzylhydrazine $(C^7H^7).(C^6H^5.CO)Az.AzH.C^7H^7$, F. 85-87°. En opér. de la même façon avec le chlorhydrate d'as-dibenzylhydrazine, on obt. le dér. $(C^7H^7)^2$ $Az.AzH.CO.C^6H^5$, F. 166-168°. Ce dernier est identique avec le prod. qu'on obt. par décomp. du bisnitrosylbenzyle par HCl. — *A.*, **1903**, **329**, n° 3, 363-66; 21/11. Hannover, Org. chem. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

G. Heller, *Contribution à l'histoire de l'anthranile.* La form. (I) $C^6H^4 \langle CO \,|\, AzH \rangle$, que l'aut. a adoptée pour l'anthranile, a été combattue par BAMBERGER, qui a proposé de lui substituer la form. (II) $C^6H^4 \langle CH \,|\, Az \rangle O$. L'aut. critique tous les arguments donnés par BAMBERGER à l'appui de sa thèse. Pour lui, la preuve de la présence du groupe imide dans l'anthranile est donnée par sa facile méthylation à la t. ord., ce qui exclut toute possibilité de transposition. Le Az-méthylanthranile ainsi formé est bien l'homologue vrai de l'anthranile, car il donne une série de réact. identiques:

Ainsi, l'anthranile se comb. avec $SnCl^4$ en sol. dans HCl pour former une poudre blanche crist., qui se décomp. à 243°; d'autre part, 2 mol. d'anthranile se cond. avec 1 mol. de sulfochlorure de benzène avec élimin. d'HCl et form. de benzènesulfodianthranile, aig. microsc., F. 211-212°. Enfin, l'anthranile réag. sur la phénylhydrazine en donnant la phénylhydrazone de l'o-aminobenzaldéhyde. L'Az-méthylanthranile se prépare facil. par l'act. du sulfate de diméthyle; Eb. 162° sous 40mm. Il donne avec $SnCl^4$ un comp. crist. incolore, qui se décomp. vers 228°. Avec la phénylhydrazine, il donne la phénylhydrazone de l'o-méthylaminobenzaldéhyde, F. 123-124°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 4178-88; 12/12, [1/12]. Erlangen, Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

M. Iljinsky, *Préparation de sulfo-acides isomères au moyen de la catalyse.* On sait que la sulfonation directe de l'anthraquinone par H^2SO^4 fournit d'abord un ac. monosulfonique, puis deux ac. disulfoniques, les groupes SO^3H étant placés en méta; il est impossible d'obt. d'autres ac. que les ac. métasulfoniques par ce procédé. Or l'aut. a constaté que si l'on ajoute du mercure au mélange, la réact. est favorisée catalytiquement et qu'en outre il se prod. des ac. orthosulfoniques en quant. appréciable.

En chauffant à 130° pend 3h. 100 p. d'anthraquinone, 0,5 p. de Hg et 110 p. d'H^2SO^4 fum. à 29 % d'anhydride libre, on obt. principal. de l'ac. anthraquinone-α-monosulfonique, qui a été isolé sous forme de sel de Ca et identifié par transform. (ébull. avec un lait de chaux) en érythroxyanthraquinone. En chauff. lent. à 160° pend. 1h. 100 p. d'anthraquinone, 1 p. de Hg et 200 p. d'H^2SO^4 conc. à 40 % d'anhydride libre, on obt. comme prod. princip. les deux ac. anthraquinone-α-disulfo-

nique (1:5) et (1:8), qui ont été isolés sous forme de sels de chaux et identifiés par transform. en chrysazine et en anthrarufine. L'aut. a égal. préparé des ac. orthométa-anthraquinonesulfoniques. — *B.*, **1903**, **36**, n° 16, 4194-4200; 12/12, [25/11]. Merdingen-a.-R., Lab. der Alizarinfabrik von R. Wedekind & C°. (*L.*)

A. et **L. Lumière** et **F. Perrin**, *Action de l'acide chlorosulfurique sur le gaïacol.* En traitant 1mol. de gaïacol, en solut. dans chlf. et refroidi, par 1mol. de $SO^2(OH).Cl$, on a l'éther sulfurique du gaïacol. $C^6H^4(O.SO^2.OH)O.CH^3$. On a le sel de Ba en versant cette solut. dans H^2O et agitant avec $Ba(OH)^2$. Si on abandonne la solut. d'éther obtenue précédemment à elle-même pendant quelques minutes, il se dépose des cristaux d'ac. gaïacol-sulfonique. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 1228-1229; 20/12. (*A. Granger.*)

C.-W. Moore, *Formation de phloroglucinol par l'action du malonate d'éthyle sur son dérivé sodé.* Voyez *Proc.*, **1903**, **19**.— *Soc.*, **1904**, **85**, 165-168; Janvier. Manchester, Owens College. (*Ed. Salles.*)

R. Bœhm, *Sur les combinaisons méthyléniques dans la série de la phloroglucine.* L'aut. montre que les membres de la série de la phloroglucine réag. plus ou moins facil. avec l'ald. formique pour former des comb. méthyléniques (à l'exception de la 1:3:5-triméthylphloroglucine); pour les éthers monométhylés, la condens. a lieu en ortho par rapport au méthoxyle.

L'ald. formique réagit sur la phloroglucine en sol. méthylalcoolique en prés. d'HCl pour former la *méthylène-bis-phloroglucine*, $CH^2[C^6H^2(OH)^3]^2$, poudre amorphe rouge clair, sol. alcool, F. 225° avec décomp.; il se forme en même temps des prod. de condens. plus élevés. Elle est réduite par Zn + NaOH en un mél. de phloroglucine et de méthylphloroglucine, F. 214°.

L'éther monométhylique de la phloroglucine (prép. synthétiquement ou à partir de la cotoïne) se cond. avec le formaldéhyde en donnant le *méthylène-bis-éther méthylique de la phloroglucine*, $CH^2[C^6H^2(OH)^2(OCH^3)]^2$, qui est réduit par Zn + NaOH en éther β-monométhylique de la méthylphloroglucine; F. 119°. La cotoïne $C^6H^2(CO.C^6H^5)(OH)^2(OCH^3)$ fournit de même une *méthylène-bis-cotoïne* ou *fortoïne*, F. 128°.

La méthylphloroglucine se cond. très facil. avec H.CHO en donnant la *méthylène-bis-méthylphloroglucine*, $CH^2[C^6H(CH^3)(OH)^3]^2$, F. 230°, qui est hydrolysée par NaOH + Zn en un mélange de mono- et de diméthylphloroglucine, F. 214° et 164° respect. Si la condens. précéd. a lieu entre 2 mol. de formaldéhyde et trois de méthylphloroglucine, il se forme vraisemblabl. le corps $[C^6H(CH^3)(OH)^3].CH^2[C^6(CH^3)(OH)^3].CH^2[C^6H(CH^3)(OH^3)]$, car, par hydrolyse, il fournit une certaine quant. de 1:3:5-triméthylphloroglucine.

L'éther β-monométhylique de la méthylphloroglucine fournit par la même condens. le *méthylène-bis-éther monométhylique de la méthylphloroglucine*, $CH^2[C^6H(CH^3)(OH)^2(OCH^3)]^2$, crist. incol., F. 228-229°; par digestion avec Zn + NaOH, il se dédouble dans les deux éthers monométhyliques homologues de la méthyl- et de la diméthylphloroglucine, F. 119° et F. 148°. L'aspidinol, qui est une butanone de l'éther β-monométhylique de la méthyl-phloroglucine, se cond. aussi avec HCHO en donnant le *méthylène-bis-aspidinol*, $CH^2[C^6(CH^3)(C^3H^7CO)(OH)^2(OCH^3)]^2$, F. 190-191°, qui est dédoublé en ac. butyrique, et éthers β-monométhyliques de la mono- et de la diméthylphloroglucine.

Enfin, l'ac. filicique (gem-diméthylphloroglucine) se condense avec le formaldéhyde pour former l'ac. *méthylène-bis-filicique*, $CH^2[C^6H(O)(CH^3)^2(OH)^2]^2$, poudre amorphe, F. > 200°. Celui-ci est dédoublé en ac. filicique et *ac. méthylfilicique* (sec. 1:1:3-triméthylphloroglucine, F. 178-180°, dont l'aut. a prép. les dér. di et tribromés.

Au point de vue de leur act. sur le diazoamidobenzène, les comb. méthyléniques ci-dessus se répartissent en 3 groupes: 1° Les dér. de la méthylphloroglucine, son éther β-monométhylique et l'ac. filicique, qui conservent encore un groupe méthine dans chaque noyau phénolique, donnent avec 2 mol. de diazoamidobenzène des corps azoïques bien crist.; 2° Les dér. sans groupe méthine libre, comme ceux de la diméthylphloroglucine et de la butanone de l'ac. filicique, sont dédoublés avec form. de dér. de la benzène-azophloroglucine; 3° Les autres dér. ne réagissent pas. — *A.*, **1903**, **329**, n° 3, 269-301; 21/11, [30/9]. Leipzig, Pharmakol. Inst. der Univ. (*L.*)

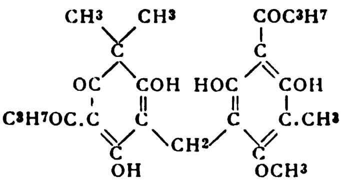
R. Boehm, *Quelques nouvelles observations sur l'acide flavaspidique.* L'ac. flavaspidique (I), digéré au b.-m. avec 10 p. d'ac. acétique et 2 p. de HI (D = 1,7), additionne 2 H avec ouverture du

(I) (II)

noyau tétratomique, puis perd H^2O avec fermeture d'un autre noyau, en formant le xanthène de l'ac. dihydroflavaspidique (II), crist. incol., F. 257-259° avec décomp. Cet anhydride renf. encore les deux groupes butyryles; l'un peut être enlevé par digestion avec Zn + NaOH, et il reste un corps, F. 213-215°. D'autre part, l'ac. flavaspidique, chauffé avec de l'alcool éthylique à l'ébull., est décomp. avec format. d'un anhydride xanthénique éthoxylé (III), F. 236°; avec CH^3OH, on obt. le dér. méthoxylé corresp., F. 249-250°. Parmi les prod. de la réact. on trouve encore la butanone de la méthylphloroglucine qui const. l'une des moitiés de la mol. de l'ac. flavaspidique.— *A.*, **1903**, **329**, n° 3, 310-20; 21/11 Leipzig, Pharmakol. Inst. der Univ. (*L.*)

(III)

R. Boehm, *Sur l'aspidine.* L'aspidine est un corps du groupe de l'ac. filixique qui se trouve dans l'extrait de fougère. Elle renferme un groupe méthoxyle ; sous l'influence des alcalis, elle se transf. en un isomère, la ψ-aspidine, F. 159°, qui contient deux groupes méthoxyle. L'aspidine appartient au groupe des dér. méthyléniques, car elle donne, par dédoubl. avec Zn + NaOH, deux homologues : l'ac. filicique et l'ac. méthylfilicique ; dans ce dédoublem. il se forme encore l'éther β-monométhylique de la méthylphloroglucine et l'ac. butyrique. Il y a donc lieu de considérer la mol. d'aspidine comme formée de la réunion d'une mol. de butanone de l'ac. filicique et d'une mol. d'aspidinol, ce qui conduit à la const. suivante :



Une preuve de l'exactitude de cette form. est fournie par l'act. de l'ac. acétique et de HI au b.-m. Il se forme entre autres deux corps bien crist. : l'un, sans méthoxyle, identique au xanthène de l'ac. dihydroflavaspidique (form. II de l'extrait précéd.) ; l'autre, méthoxylé, est un anhydride analogue où l'un des deux butyryles est éliminé. La form. d'anhydrides identiques aux dépens de l'ac. flavaspidique et de l'aspidine conduit à regarder cette dernière comme l'éther méthylique de l'ac. dihydroflavaspidique. — *A.*, 1903, 329, n° 3, 321-37 ; 21/11. Leipzig, Pharmakol. Inst. der Univ. (*L.*)

R. Boehm, *Sur la phloraspine.* L'aut. a isolé de l'extrait de fougère une nouv. substance, F. 211°, qu'il nomme *phloraspine.* C'est une comb. méthylénique renferm. un méthoxyle ; une moitié de sa mol. est constit. par la butanone de la méthylphloroglucine. — *A.*, 1903, 329, n° 3, 338-39 ; 21/11. Leipzig, Pharmakol. Inst. der Univ. (*L.*)

O. Simon, *Sur les composés méthyléniques et deux nouveaux homologues de l'orcine.* L'orcine et ses dér. se comportent comme la phloroglucine vis-à-vis de l'ald. formique. Avec l'orcine, on obt. une *méthylène-bis-orcine*, $CH^2[C^6(CH^3)H^2(OH)^2]^2$, et un peu de prod. de condens. supérieurs. La méthylène-bis-orcine est dédoublée par Zn + NaOH en orcine et 1:2-diméthyl-phène-diol-3:5, crist. incol., F. 35°. Il se forme aussi un peu de triméthylphènediol, prov. du dédoubl. des prod. de condens. supérieurs. Le 1:2-diméthylphènediol-3:5 se condense à son tour avec H.CHO en donnant un dér. méthylénique qui n'a pas été isolé et qui, dédoublé direct., fournit le diol original et son homologue, le 1:2:6-triméthylphènediol-3:5, aig. incol., F. 163-164°. — *A.*, 1903, 329, n° 3, 301-10 ; 21/11. Leipzig, Pharmakol. Inst. der Univ. (*L.*)

E. Carapelle, *Sur l'alcool phénylacétolique.* En traitant la benzylméthylcétone par le brome en sol. acétique, l'aut. a obtenu la *monobromobenzylméthylcétone :* $CH^3.CO.CH^2.C^6H^5 \rightarrow CH^3.CO.CHBr.C^6H^5$, et en chauffant celle-ci avec de l'acétate de potassium et de l'alcool avec réfrigérant à reflux, il a préparé l'*acétate de phénylacétylcarbinol :* $CH^3.CO.CHBr.C^6H^5 \rightarrow CH^3.CO.CH\langle^{C^6H^5}_{O.COCH^3}$, qui, saponifié par le carbonate de baryum en présence d'eau bouillante, donne le *phénylacétylcarbinol* ou *alcool phénylacétolique*, $CH^3.CO.CH\langle^{C^6H^5}_{OH}$. Celui-ci est une huile insol. dans l'eau, sol. dans l'éther, Eb. 135° sous 40mm. de pression ; il réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal. — *G.*, 1903, 33, [II], 261-264 ; 10/11. Palerme, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

W. H. Perkin et **E. Schiess**, *Dérivés de l'acide β-résorcylique et de l'acide protocatéchique.* Etude et préparation de quelques dérivés nouveaux de la résorcine et de la catéchine. — *Soc.*, 1904, 85, 159-165 ; Janvier. Manchester, Owens College. (*Ed. Salles.*)

O. Wallach, *Contribution à l'étude des terpènes et des huiles essentielles.* LXIV. *Transformation de la 1:3 en 1:2-méthylcyclohexanone* (en collab. avec M. Franke). La 1:3-méthylcyclohexanone (I) est réduite dans l'hexanol corresp. (II). Celui-ci, déshydraté par $ZnCl^2$ ou P^2O^5, fournit un mél. d'hydrocarbures (tétrahydrotoluènes), dont le principal est le 1:2-méthylhexène (III). Il est facile à caractériser par son nitrosate (IV) très peu sol., F. 107-108°. (Sa constitution est bien démontrée par le fait qu'oxydé avec ménagem. à 0° par $KMnO^4$, il donne l'ac. δ-acétylvalérique). Le nitrosate, chauffé avec le méthylate de Na, fournit une oxime (V), F. 40-42°, qui peut s'isomériser facil. en une

(I)	(II)	(III)	(IV)
$CH^2.CH^2.CH(CH^3)$ / $CH^2.CO.CH^2$	$CH^2.CH^2 — CH(CH^3)$ / $CH^2.CH(OH).CH^2$	$CH^2.CH^2.C(CH^3)$ ‖ / $CH^2.CH^2.CH$	$CH^2.CH^2.C(AzO^2)(CH^3)$ / $CH^2.CH^2.C:AzOH$

(V)	(VI)	(VII)
$CH^2.CH:C(CH^3)$ / $CH^2.CH^2.C:AzOH$	$CH^2.CH:C(CH^3)$ / $CH^2.CH^2.CO$	$CH^2.CH^2.C(CH^3)$ / $CH^2.CH^2.CO$

autre oxime, F. 62-63°. Les deux oximes, chauffées avec H^2SO^4, se transf. toutes deux en une même méthylhexénone (VI), Eb. 178-181°. Enfin, celle-ci, réduite par Na en sol. alcool., fournit le 1:2-méthylcyclohexanol qui est oxydé par l'ac. chromique en 1:2-méthylcyclohexanone (VII), dont la constitution a été fixée par son oxydation en ac. δ-acétylvalérique, puis en ac. adipique. — *A.*, 1903, 329, n° 3, 368-80 ; 21/11, [8/8]. Göttingen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

N. D. Zélinsky et **S. D. Dvorjantchik**, *Sur le triméthyl-1:2:3-hexaméthylène.* La diméthyl-2:6-cyclohexanone-1 traitée par l'iodure de magnésium-méthyle a donné un alcool, le triméthyl-1:2:6-

cyclohexanol-1, qui par réduct. s'est transformé en le triméthyl-1:2:6-cyclohexane. — Les const. de l'alcool sont : Eb. 78° sous 23mm. ; $D_4^{15} = 0{,}9126$; $N_{15} = 1{,}4598$. — Celles de l'hydroc. sont : Eb. 140-142° sous 736mm. ; $D_4^{20} = 0{,}7898$; $N_{20} = 1{,}4346$. Par Br en présence de $AlBr^3$, le carbure forme un produit bromé crist. en fines aiguilles, peu sol. dans l'alcool ; F. 243-245° ; c'est le tribromotriméthyl-1:2:3-benzène. — Ж., 1903, 35, 563. Moscou, Université. (*Corvisy*.)

W. H. Perkin jun. et **J. F. Thorpe**, *Acides αα-diméthylbutane-αβδ-tricarboxylique, γ-céto-ββ-diméthylpentaméthylène-α-carboxylique, et synthèse de l'α-campholactone inactive de l'acide α-campholytique inactif et de l'acide β-campholytique*. Un extrait de ce travail a paru *Proc.*, 1903, 19, 61 ; et le mémoire a été écrit avant la publication de Komppa (*B.*, 1903, 36, 4332). — *Soc.*, 1904, 85, 128-155 ; Janvier. Owens College, Manchester. (*Ed. Salles.*)

D. A. Bowack et **A. Lapworth**, *Dérivés du cyanoacétate de menthyle*. Voyez *Proc.*, 1903, 19. — *Soc.*, 1904, 85, 42-46 ; Janvier. Londres, New-Cross, Goldsmith Institute, Chem. Dep. (*Ed. Salles.*)

A. C. O. Hann et **A. Lapworth**, *Ethers optiquement actifs des acides β-cétoniques et β-aldéhydiques* (IV). *Condensation des aldéhydes avec l'acétoacétate de menthyle*. Voyez *Proc.*, 1903, 19, 291. — *Soc.*, 1904, 85, 46-56 ; Janvier. Londres, New-Cross, Goldsmith Institute, Chem. Dep. (*Ed. Salles.*)

G. Tattersall, *Résolution de la dl-méthylhydrindamine, sels isomères des d- et l-méthylhydrindamines avec l'acide d-chlorocamphresulfonique*. Voyez *Proc.*, 1903, 19, 288. — *Soc.*, 1904, 85, 169-174 ; Janvier. Nottingham, University College. (*Ed. Salles.*)

J. Meisenheimer et **K. Witte**, *Réduction du 2-nitronaphtalène*. Les aut. indiquent un procédé pour améliorer les rendements dans la prép. du 2-nitronaphtalène à partir de la naphtylamine.

Lorsqu'on réduit le 2-nitronaphtalène par Zn + NaOH à chaud et qu'on fasse passer un cour. d'air dans la sol., on obt. un ppté qui renferme 3 substances : $C^{20}H^{12}Az^2$, $C^{20}H^{14}Az^2$ et $C^{20}H^{16}Az^2$; on les sépare par leur différence de solubilité dans les acides. En sol. il y a un peu de 2-naphtylamine.

Le corps $C^{20}H^{14}Az^2$, insol. dans les ac., crist. en beaux feuillets rouges, F. 208° ; c'est le 2:2-azonaphtalène $C^{10}H^7.Az:Az.C^{10}H^7$. Réduit par Zn en sol. acétique, il donne le 2:2-diamido-1:1-dinaphtyle, $C^{10}H^6\langle AzH^2\ H^2Az \rangle C^{10}H^6$, F. 191°. Le chlorhydrate de ce dernier, chauffé au bain d'huile à 240-250°, se transforme en 1:1-dinaphto-2:2-imine, prismes incol., F. 157°, de form. $C^{10}H^6\langle AzH \rangle C^{10}H^6$. Réduit en sol. alcaline avec précaution, l'azonaphtalène fournit le 2:2-hydrazonaphtalène $C^{10}H^7.AzH.AzH.C^{10}H^7$, F. 140-141° ; celui-ci se transpose rapid. sous l'influence des alcalis en 2:2-amido-1:1-dinaphtyle ; c'est ce corps qu'on obt. direct. si la réduct. a lieu sans précaution. C'est le corps $C^{20}H^{16}Az^2$ qui se forme dans la réduct. du 2-nitronaphtalène.

Le corps $C^{20}H^{12}Az^2$, aig. jaunes, F. 267-268°, a été reconnu comme la 1:1-dinaphto-2:2-orthodiazine, $C^{10}H^6\langle Az:Az \rangle C^{10}H^6$; il fourn. un chlorhydrate en aig. rouges. Par ébull. prolongée avec Zn en sol. acétique, il est réduit en 2:2-amido-1:1-dinaphtyle.

La réduct. du 2-nitronaphtalène par SnO^2Na^2 à froid fourn. 2 corps $C^{20}H^{12}Az^2O$ et $C^{20}H^{14}Az^2O$. Le premier, F. 247-248°, a été identifié avec l'oxyde de 1:1-dinaphto-2:2-orthodiazine ; le second, F. 167-168°, est le 2:2-azoxynaphtalène. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4153-64 ; 12/12. Berlin, Chem. Lab. der Landwirthschaftl. Hochschule. (*L.*)

J. Meisenheimer et **K. Witte**, *Action de la potasse méthylalcoolique sur le 2-nitronaphtalène*. La potasse méthylalcoolique réagit sur le 2-nitronaphtalène (I) dans le sens suivant :

(I) AzO^2 $\xrightarrow{KOH}$ (II) CH^3O OCH^3 $AzOH$ $\xrightarrow{H^2SO^4}$ (III) O : AzOH

La réact. a lieu le mieux à 55° ; lorsqu'elle est terminée, on ajoute de l'eau et on traite le prod. filtré par un ac. dilué qui ppte des aig. jaunes de β-naphtoquinone-2-oxime (III) (2-nitroso-1-naphtol), F. 162-164° (dér. benzoylé, F. 189-190°). Si l'on traite le prod. filtré, non par un ac., mais par un courant de CO^2, on obt. le diméthylacétal de la β-naphtoquinone-2-oxime (II), tables incolores, F. 126° (dér. benzoylé, F. 109-110°).

Il se forme en outre, dans la réduct. du 2-nitronaphtalène, des prod. bruns insol. dans les alcalis ; ils sont séparés en 2 portions, suivant leur solubil. dans l'ac. acétique. La portion la moins sol. forme des aig. rouges, F. 243° ; elle est réduite par Fe métall. en 1 : 2-naphtazine asym. ; la réduct. par $SnCl^2$ + HCl conduit au même résultat. La portion la plus sol. peut être facil. sép. en deux substances, qui sont l'oxyde de 1 : 1-dinaphto-2 : 2-orthodiazine et le 2 : 2-azoxynaphtalène. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4164-74 ; 12/12. Berlin, Chem. Lab. der landwirthschaftl. Hochschule. (*L.*)

Alb. Vesterberg, *Obtention du rétène à partir de l'acide abiétique*. Le rétène est un hydrocarbure $C^{18}H^{18}$ qui se trouve dans des résines de conifères fossiles, ou qu'on obt. par la distill. sèche des bois à résines. On a pensé depuis longtemps qu'il y a un rapport entre ce corps et la colophane, ce qui a engagé l'aut. à étudier l'action du soufre sur un des constituants définis de la colophane, l'ac. abiétique. On mélange 50gr. d'ac. abiétique crist. avec la moitié de son poids de S et on chauffe vers 200°. Après cessation d'un abondant dégag. d'H^2S, on pousse à 250°, puis à 270° en faisant le vide (20mm.). Le distillatum crist. est purifié, repris par l'alcool et laisse final. déposer de belles tables de rétène, F. 98-99°. La product. de ce corps aux dépens de l'ac. abiétique permettra probabl. d'apporter quelque lumière sur la constit. de ce dernier. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4200-4202; 12/12 : [24/11]. Ultuna, près Upsal. (*L.*)

A.-G. Perkin et **S. Phipps**, *Notes sur quelques matières colorantes naturelles*. Voyez *Proc.*, 1903, 19, 284. — *Soc.*, 1904, 85, 56-64; Janvier. Leeds, Yorkshire College, Dyeing Depart., Clothworkers research Lab. (*Ed. Salles.*)

H. Bechhold, *Un produit de condensation de l'acide indoxylique et de la nitroso-antipyrine*. En fais. réagir à chaud des quant. moléc. d'ac. indoxylique et de nitroso-antipyrine en sol. alcool., on obt. par refroid. des crist. bruns de α-[1-phényl-2 : 3-diméthylpyrazolone-(5)yl-(4)]-imide de l'isatine :

$$C^6H^4.Az\left\langle\begin{matrix} Az(CH^3).C.CH^3 & OC{-}{-}C^6H^4 \\ \| & \|\quad | \\ CO{-}{-}{-}C.Az & =\!=\!=C{-}{-}AzH \end{matrix}\right.$$

, F. 269°. C'est une base faible, donnant un sel avec l'ac. picrique, F. 174-176°, tandis que les ac. forts, H^2SO^4 surtout, la décomp. en isatine et amino-antipyrine. — *B.*, 1903, 36, n° 16, 4131-35; 12/12; [23/11]. Frankfurt-a.-M., k. Inst. für experim. Therapie. (*L.*)

A. Peratoner et **A. Tamburello**, *Sur une soi-disant oxime de l'ac. méconique*. Par l'action de l'ac. méconique sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, Ordenheimer obtint une substance à laquelle il attribua la composition d'une oxime : $C^4HO(COOH)^2(OH).C:AzOH + H^2O$. Les aut. ont étudié cette substance et ils ont trouvé qu'elle n'est pas une oxime; elle est au contraire le *méconate d'hydroxylamine*, $C^7H^4O^7.AzH^2OH + H^2O$. En effet, elle réagit avec les aldéhydes, d'une manière analogue aux autres sels d'hydroxylamine, en donnant les oximes corresp.; elle se forme même à froid par double décomp. entre le méconate de sodium et le chlorhydrate d'hydroxylamine; enfin elle réduit la liqueur de Fehling. Les sels d'argent, de calcium, de baryum obtenus par Ordenheimer ne contiennent pas d'azote; le sel d'argent donne avec l'iodure d'éthyle un mélange d'ac. méconique et d'éther méconique. — *G.*, 1903, 33, [II], 233-239; 10/11 : [4/7]. Palerme, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

A. Tamburello, *Sur quelques dérivés de l'acide coménique*. Lorsque l'on emploie, dans la préparation du coménate diéthylique, de l'ammoniaque concentrée au lieu de AzH^3 diluée pour dissoudre l'éther monoéthylique, on obtient l'*éther éthylique de l'amide coménique*, $C^5H^2O^2\left\langle\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.$. Il crist. de l'alcool en aig. blanches sétacées, F. 159-160°, insol. dans l'éther, le chlf. et le benzène.

En faisant agir sur le sel d'argent du coménate monoéthylique l'iodure d'amyle ou d'isopropyle, l'aut. a obtenu des éthers mixtes. Le *coménate d'éthyle et amyle* cristallise de l'alcool en prismes blancs F. 79-80°; *le coménate d'éthyle et d'isopropyle* en aig. F. 123°. — *G.*, 1903, 33, [II], 264-266; 10/11. Palerme, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

A. Angeli, **F. Angelico** et **E. Calvello**, *Sur quelques dérivés du pyrrol*. Les aut. ont déjà démontré que les pyrrols et les indols peuvent être transformés dans les dérivés nitreux seulement lorsqu'ils ont un atome libre en position β. Ces dérivés nitreux sont très instables, mais on peut obtenir et conserver leurs sels de sodium.

Les *nitroso-indols* ne sont pas décomposés par l'hydroxylamine; les *nitrosopyrrols*, au contraire, réagissent avec formation de composés à chaîne ouverte. Ainsi p. ex. en partant du composé

$$\begin{matrix} HC{-}C=AzOH \\ \|\quad\ | \\ CH^3.C\quad C.CH^3 \\ \diagdown\!\diagup \\ Az \end{matrix}$$

, on obtient une substance qui est probablement la *trioxime* $CH^3.C(AzOH).CH^2.C(AzOH).C(AzOH).CH^3$ et qui donne un *dérivé tribenzoylé*.

Avec les oxydants, les nitroso-indols se transforment en *nitro-indols*, tandis que les nitrosopyrrols sont décomposés profondément. Pour obtenir les β-*nitropyrrols*, il faut traiter les pyrrols avec le nitrate d'éthyle et le sodium métallique : par ce moyen le pyrrol donne une poudre jaune brune qui séchée s'enflamme spontanément à l'air, et qui a probablement la composition

$$\begin{matrix} HC{-}C=AzO.ONa \\ \|\quad\ | \\ HC\quad CH \\ \diagdown\!\diagup \\ Az \end{matrix}$$

. — *G.*, 1903, 33, [II], 270-272; 10/11. Palerme, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Testoni et **L. Mascarelli**, *Transformation de l'α-méthylpyrrolidine en α-méthylpyrrol*. En chauffant le chlorhydrate de l'α-méthylpyrrolidine avec de la poudre de zinc en courant d'H, il se transforme en α-méthylpyrrol, que les aut. ont identifié par le moyen du dér. acétylé.

Les aut. ont étudié le *chloroaurate de l'α-méthylpyrrolidine*, dont la composition et les pro-

priétés ne sont pas connues avec sûreté. Ils ont trouvé que cette substance a la composition $C^8H^{11}Az.HCl.AuCl^3$; il fond à 166° et se décompose à 200-210°. — *G.*, 1903, 33, [II], 267-269; 10/11 : [14/7]. Bologne, Lab. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Berthelot et **Gaudechon**, *Recherches sur les alcaloïdes des quinquinas.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, 1903, et analysé *Rép.*, 1903. — *A. ch.*, 1903, [7], 29, 443-480 ; Août. (*A. Granger.*)

Matières textiles.

Dr P.-D. Zacharias, *Chimie des fibres textiles.* L'aut. se déclare adversaire de la comparaison des fibres textiles avec toutes sortes de composés comme on l'a fait pour expliquer leur façon de se comporter envers les colorants. Il considère les fibres textiles comme des composés à poids moléc. élevé avec les propriétés des composés colloïdaux. Il rappelle ces propriétés y comparant celles des fibres textiles. — L'aut. réfute ensuite les théories émises par divers expérimentateurs tendant à démontrer l'existence de certains radicaux dans la laine, la soie et le coton : théorie de E. KNECHT (groupes aminés et acides dans la laine et la soie), C. VIGNON (dégag. de chaleur dans l'action des acides et des bases sur la laine, le coton et la soie), de C.-O. WEBER (existence de groupes AzH^2 et CO^2H dans la laine), de RICHARD (existence de groupes AzH^2 dans la soie, prouvée par diazotation). L'aut. admet pourtant l'existence de groupes OH dans le coton ou plutôt l'existence d'eau de combinaison. Il se résume en disant que les réactions des fibres textiles ne doivent pas être attribuées à leur constitution chimique, mais bien plutôt à leur état physique colloïdal. —*Zeitschrift für Farben und Textil Chemie*, 1903, 2, 233-239 ; 16/6; [29/4]. Athènes, Université. (*L. H.*)

N. Dinguilstedt, *Etude chimique de quelques lins de la région de la Kama.* Dosage de l'eau hygroscopique, de la cellulose, des matières grasses et cireuses, des cendres dans une dizaine d'échantillons de fibres de lins. — Ж., 1903, 35, 518. Kazan, Université. (*Corvisy.*)

Matières colorantes, Vernis, Laques, Peintures, Colles, Caoutchouc.

A. Guyot et **M. Granderye**, *Sur le tétraméthyldiamino-diphénylène-phénylméthane dissymétrique et le colorant qui en dérive.* Le dérivé o-aminé de la leucobase du vert malachite est dissous dans H^2SO^4 à 1/3 et traité par une solut. de $NaAzO^2$ à basse t., puis à 100° de façon à amener la déc. du diazoïque. Le tétraméthyldiamino-diphénylène-phénylméthane dissymétrique est recristallisé plusieurs fois par pption par l'alcool bouillant de sa solut. dans bzn.; cristaux blancs, F. 149°, très sol. dans bzn. très peu dans l'alcool. La leucobase précédente dissoute dans HCl étendu est oxydée par PbO^2. Le chlorhydrate est très sol. dans H^2O bouillante; il crist. par refroid. Le nitrate s'obtient par double déc. Le colorant obtenu est violet gris, sans brillant; il n'est ni substantif, ni fluorescent. — *C. r.*, 1903, 137, 413-414; [17/8*]. (*A. Granger.*)

Charles Lauth, *Colorants azoïques, solides, dérivés de l'α-aminoanthraquinone.* On part de l'anthraquinone, nitrée par le procédé de LIEBERMANN; on réduit ensuite l'α-nitroanthraquinone par 2 fois son poids de Na^2S. L'amidoanthraquinone est diazotée ensuite. Le diazoïque se combine aisément aux amines et aux phénols, sulfonés ou non, en donnant naissance à des matières colorantes. On a obtenu ainsi des rouges avec le β-naphtol-6-sulfo, le β-naphtol-8-sulfo, le β-naphtol-3:7-disulfo, le β-naphtol-3:8-disulfo, le β-naphtol-7-disulfo; des amarantes avec l'α-sulfonaphtol, le dinaphtol-1:8-disulfo-3:6; des bruns avec l'α-naphtol, la résorcine, le métamidophénol, les ac. ortho et métacrésotiniques, la β-naphtylamine-monosulfo-6, la toluylènediamine, la β-naphtylamine, la diphénylamine, l'ac. salicylique; des violets avec l'α-naphtylamine, l'α-naphtolamino-8-disulfo-3:6. Les couleurs sont belles et se teignent sur laine en présence de H^2SO^4 et Na^2SO^4. — *C. r.*, 1903, 137, 661-663, [27/10*]; *Bl.*, 1903, [3], 29, 1132-35; 5/12. Paris, Ecole Phys. et Chim. (*A. Granger.*)

Graisses, Huiles, Savons, Bougies, Acides gras, Pétrole.

J. Lewkowistch, *Quelques huiles indiennes.* L'aut. indique les constantes physiques et chimiques de l'huile de *Pongame* provenant du fruit du *Pongamia glabra*, Vent. (*Dahlbergia arborea*, Roxb.), de l'huile de *Margosa* extraite des graines du *Melia azedarach* (*Melia Azadirachta indica*, Juss.) et de l'huile de *Ben* dérivée du *Moringa pterygosperma, s. olei færa.* — *Analyst*, 1903, 28, 342-43; Décembre : [4/11*]. Londres. (*Willenz.*)

Mecke, *Suif de Chine.* La Chine exporte, emballé dans des caisses, du suif dont l'aspect extérieur (consistance molle et couleur brune) rappelle le suif d'Australie. Voici les constantes de ce suif : indice d'iode 44-46 : indice de réfraction à 60° C. 1,4503; réact. de BECCHI o; réact. d'HALPHEN o; réact de WELLMANS faiblement verdâtre, jaune après lavage de la graisse; réact. du furfurol rouge intense. Le suif de Chine est remarquable par la manière dont il se comporte vis-à-vis la réact. du furfurol; celle-ci se manifeste également avec les ac. gras isolés et lavés; même en lavant la graisse à l'alcool ou au Na^2CO^3, cette réact. est à peine affaiblie. Cependant, de même que l'huile de sésame, le suif de Chine peut être débarrassé du corps qui donne la réact. par traitement répété à l'ac. acét. glacial. Les résultats négatifs obtenus avec le réact. de SOLTSIEN (chlorure stanneux) et le réact. de BAUDOUIN (HCl + sucre) prouvent qu'il ne sagit pas ici d'une addition d'huile de sésame. — *Z. öffentl. Ch.*, 1904, 10, 9; 15/1 : [4/11.03]. Stettin, Lab. Dr. Mecke und Dr. Wimmer. (*Willenz.*)

P. Pastrovich, *Essais en vue de préparer la stéarine en partant d'acides gras et d'alcool.* L'aut. décrit les essais faits en 1888, essais qui avaient eu pour but de séparer, au moyen d'alcool, les ac. stéarique et oléique, de manière à augmenter le rendement en stéarine. Ces essais ont été faits avec 100kg. d'ac. gras provenant de diverses graisses. Ces ac. gras ont été fondus et versés dans 2 1/2-3 fois leur v. d'alcool dil. (D^{15} 0,872-0,885) et la sol. obtenue a été abandonnée, pendant 12h., à la cristallisation spontanée. La bouillie crist. a été soumise à l'action d'un filtre-presse et le contenu de ce dernier a été recouvert d'alcool de même force. Les rendements obtenus ont été très satisfaisants. La stéarine présente une faible coloration rougeâtre, dont on peut la débarrasser en la triturant avec du chinaclay (2-10 °/₀). La question de la perte en alcool n'a pas encore été élucidée. — *R. Fett-Harz-Ind.*, **1904**, **11**, 1-3; Janvier. (*Willenz.*)

A. Zoffmann, *Champignons dans la margarine.* La décomp. de la margarine est due à la moisissure *Penicillium* et à différentes variétés de *Saccharomyces.* Pour empêcher la prod. de ces microorganismes, il faut emballer la margarine de manière à ne pas laisser d'interstices entre elle et le bois de la caisse; il faut, de plus, la recouvrir d'une feuille de papier parcheminé sans trous et directement prélevée à une sol. saline conc. Les moisissures se développent surtout pendant les saisons ch. parce qu'alors la margarine renferme beaucoup de caséine, très favorable à la prod. du penicillium. Les saccharomyces se rencontrent surtout en automne et peuvent, s'ils sont abondants, développer tant de CO^2 que l'emballage est détruit. — *R. Fett-Harz-Ind*, **1904**, **11**, 7; Janvier, Copenhague. (*Willenz.*)

Ch. E. Coates et **Alf. Best**, *Les hydrocarbures du pétrole de la Louisiane.* Les constituants principaux du pétrole de la Louisiane appartiennent aux séries C^nH^{2n-2} et C^nH^{2n-4}. La première doit être considérée, d'après Mabery, comme la série polyméthylénique dicyclique; la seconde serait peut-être celle du dihexahydrofluorène $CH^2 \langle {C^6H^{10} \atop C^6H^{10}}$ (les deux C^6H^{10} reliés). En tous cas, ce ne sont pas des composés aliphatiques non saturés. — *Am. Soc.*, **1903**, **25**, n° 11, 1151-58; Novembre. Baton Rouge, Louisiane State University. (*L.*)

K.-W. Charitschkoff, *La séparation fractionnée à froid des hydrocarbures du pétrole. Séparation des différents hydrocarbures par l'alcool.* Se basant sur les rech. de Riche et Halphen, de même que sur celles d'Aisinmann, l'aut. a imaginé le proc. suivant. Après traitement à l'ac. sulfurique conc. et neutralisation par NaOH, on dissout les résidus de pétrole dans l'alcool amylique et on étend peu à peu le liq. obtenu avec des quantités croissantes d'alcool éthylique. L'huile se rassemblant à la surface est lavée à l'alcool et traitée ensuite par la vapeur d'eau, de manière à chasser toute trace d'alcool amylique. Cette méthode a permis à l'aut. d'isoler des résidus du pétrole de Grosny les hydrocarbures liq. suivants : $C^{19}H^{36}$, D. 0,8935; $C^{21}H^{40}$, D. 0,905; $C^{22}H^{42}$, D. 0,908; $C^{24}H^{46}$, D. 0,913 et $C^{28}H^{48}$, D. 0,916. De plus, l'aut. a obtenu des huiles de vaseline et du goudron. Au point de vue de la prép. d'huiles lubrifiantes, la valeur de l'huile brute est en raison directe, suivant l'aut., de la teneur en hydrocarbures insol. dans un mélange de p. égales d'alcool éthylique et d'alcool amylique. Dès lors, pour déterminer la valeur des résidus, au point de vue de la fabrication d'huiles de graissage, on procédera de la manière suivante. On dissout la subst. à examiner dans un demi-v. d'éth. pétr., on traite avec 15 °/° H^2SO^4, on laisse déposer, neutralise par un excès de NaOH(3B), évapore l'éth. pétr., dissout dans l'alcool amylique et ajoute peu à peu l'alcool éthylique. — *R. Fett-Harz-Ind.*, **1903**, **10**, 251 et 281-82; Novembre et Décembre; **1904**, **11**, 9-10; Janvier. (*Willenz.*)

Photographie.

M.-L. Gourévitch, *Influence des alcalis sur la vitesse du développement par les révélateurs organiques.* L'aut. évalue le pouvoir révélateur d'après le temps nécessaire pour développer une image déterminée, obtenue dans des conditions toujours les mêmes. Les expér. ont été faites avec un certain n. de révélateurs organiques de constitution bien connue et des quant. variables de NaOH; il a aussi étudié l'effet du remplacement de NaOH par diverses matières jouant le rôle d'alcalis. Voici les principales conclusions qui découlent de son travail :

1° Le maximum de vitesse de développement correspond à la quant. d'alcali nécessaire pour remplacer par un métal l'H des groupes OH du révélateur organique dans une réact. entre ce révélateur et l'alcali. Ainsi il paraît possible de déterminer le maximum de vitesse de développement d'après l'équat. chimique de la réact. entre la matière organique et l'alcali, et, inversement, par la vitesse du développement, de juger de la réact. qui a lieu entre ces deux substances; 2° les amines grasses ou aromatiques qui sont sol. dans l'eau jouent le rôle d'alcali; on observe encore un maximum de vitesse correspond. aux proport. indiquées par la réact. de combinaison; 3° la vitesse du développement est à peu près proport. à la conc. du révélateur; 4° pour la même conc. du révélateur, les diverses substances alcalines produisent des effets très différents : NaOH développe plus vite que KOH; par contre CO^3K^2 est plus énergique que CO^3Na^2; Na^3PO^4 agit comme un alcali faible; les amines agissent en général comme des alcalis puissants; 5° pour une même conc. de l'alcali, on peut dire que les comp. *ortho* ont un pouvoir révélateur plus grand que les composés *para;* l'introduction dans la mol. d'un groupe COOH diminue ce pouvoir; les groupes AzH^2 l'augmentent; les groupes SO^3H le diminuent; les halogénés l'augmentent quelquefois, d'autrefois ils le diminuent; l'introduction d'un groupe alcoolique paraît n'avoir aucune influence. — Ж., **1903**, **35**, 498-513. Jourief (Dorpat), Université. (*Corvisy.*)

A. et **L. Lumière** et **A. Seyewetz**, *Sur l'emploi de l'acétone comme succédané des alcalis dans les révélateurs*. Dans une publication antérieure, les aut. avaient remarqué le rôle de l'acétone comme alcali dans certains révélateurs et en donnaient l'explication suivante : ils considèrent probable la formation d'un phénate alcalin par la combinaison du révélateur à fonction phénolique avec une partie de l'alcali du sulfite de soude ; ce dernier devient bisulfite et donne avec l'acétone une combinaison bisulfitique. Cette hypothèse, présentée d'ailleurs avec réserves, a été contestée par M. EICHENGRÜN. Les aut. citent divers résultats expérimentaux, confirmant leurs précédentes conclusions. — *Monit. scientif.*, 1903, 17, 257-9 ; Avril. (*Ad. Jouve.*)

A.-J.-J. Vandevelde, *Nouvelle série de recherches sur les théories vaporographiques de* VIGNON. L'aut. a tenté de reproduire des figures vaporographiques ; après de nombreux essais infructueux, il a réussi à obtenir des images sur un linge imbibé d'aloès en abandonnant des poissons à la putréfaction, en recouvrant des moules de platre d'un enduit ammoniacal à base d'empois d'amidon. Des essais avec des cadavres humains n'ont pas donné jusqu'à présent de résultats satisfaisants. Des réservoirs de forme diverse dans lesquels on met des liquides qui dégagent des vapeurs ont reproduit leur forme ext. sur des feuilles de papier impressionnable. L'aut. conclut à l'exactitude de la théorie de VIGNON. — *Handelingen van het 6e Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congres, Kortrijk Sept. 1902*, 1903, 6, 37-40. Gand. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

B. Swaab, *L'appareil de* HALDANE ; *une nouvelle méthode pour le dosage de la teneur en anhydride carbonique de l'air* (fin). La méth. donne des résultats aussi exacts que celle de PETTENKOFER. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 189-192 ; 9/1. [Déc. 1903]. Amsterdam. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Hare, *Détermination de la potasse dans les engrais par substitution du lait de CaO à l'ammoniaque et oxalate d'AzH^3 comme précipitant*. L'expulsion des sels ammoniacaux dans la méthode LINDO-GLADDING occasionnant des pertes, l'aut. propose la méthode suivante : On pèse 10gr. d'un échantillon, on le fait bouillir avec 350cc. d'eau pendant 30′ ; à chaud, on ajoute du lait de CaO jusqu'à réaction alcaline. Refroidir, amener à 500 avec H^2O et prélever 50cc. correspondant à 1gr.. Acidifier avec HCl, ajouter une sol. platinique, et évaporer à siccité au b.-m. Le résidu est alors lavé avec une sol. contenant 80 °/₀ d'alcool et AzH^4Cl comme dans la méthode LINDO-GLADDING. La modification possède plusieurs avantages sur la méthode LINDO-GLADDING : 1° La pptation de CaO est immédiate ; 2° l'évaporation pour chasser AzH^3 est évitée ; 3° la perte probable de KOH pendant l'évaporation est évitée ; 4° les lavages avec la liqueur alcoolique de AzH^4Cl peuvent être accomplis rapid. et facil. L'aut. conclut que la méthode donne de bons résultats même quand la pptation a lieu ds une sol. considérablement colorée avec des matières organiques. — *Ch. N.*, 1903, 88, 299-301 ; 18/12. (*Laurent.*)

C. Montemartini et **G. Mattucci**, *Sur la détermination quantitative du rubidium et du césium*. D'après GILBERT, on peut doser le potassium en le pptant par un mélange d'acétate de cobalt et de nitrite de sodium, en décomposant le ppté par la chaleur et par HCl, et en pptant de nouveau par l'ac. perchlorique ; on pèse le $KClO^4$ après l'avoir séché à 110°. Les aut. ont appliqué cette méthode à la détermination du rubidium et du césium et ils ont vérifié qu'elle donne des résultats aussi bons que pour le potassium. — *G.*, 1903, 33, [II], 189-201 ; 10/11 ; [18/4]. Rome, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

N. Tarugi, *Le pouvoir réducteur de l'aluminium dans les analyses quantitatives.* D'après les expériences de l'aut., on peut déterminer l'argent en le pptant à l'état métallique par l'aluminium. Au contraire, dans les conditions essayées par l'aut., la réduction du cuivre n'est pas quantitative. — *G.*, 1903, 33, [II], 223-233, 10/11. Pise, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

H. Causse, *Sur la séparation et le dosage du fer et de l'acide phosphorique dans les eaux.* Mém. paru aux *C. r.*, 1903, 137, 708 ; analysé *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 708 ; 20/12. (*A. Granger.*)

R.-H.-A. Plimmer, *Dosage et séparation du cyanure d'argent et du chlorure d'argent.* V. *Proc.*, 1903, 19, 285. — *Soc*, 1904, 85, 12-16 ; Janvier. Londres, Lister Institute of preventive medecine, chem. lab. (*Ed. Salles.*)

A. Hollard, *Analyse du nickel industriel.* On dissout 5gr. de métal dans 25cc. $HAzO^3$ auquel on ajoute son volume de H^2O. On évapore, traite par H^2SO^4, neutralise par AzH^3 et ajoute un excès de ce réactif. On laisse le Fe^2O^3 ppté sans filtration et électrolyse à 90°. Il se forme un dépôt au cours de l'électrolyse qui contient surtout Fe, Si, Al. On filtre ce ppté et le dissout dans H^2SO^4. Le dépôt formé sur la cathode contient Ni, Cu et Co ; on le pèse et le dissout dans $HAzO^3$. Cu est déposé en solut. azotique. On évapore la solut. qui ne renferme plus que Co et Ni, on sépare Co par $KAzO^2$ et le ppté est dissous dans H^2SO^4. Co est dosé par électrolyse de cette liqueur rendue ammoniacale. Le ppté formé pendant l'électrolyse a été dissous par H^2SO^4. La solut. est d'abord traitée par H^2S qui ppte As et Sb ; on ajoute de l'ac. citrique 5gr., 25 à 50cc. de solut. de SO^2 et 25cc. AzH^3 à 22°, puis H^2SO^4 jusqu'à neutralité du liquide. On électrolyse pour déposer Fe, vers 40°. Ce Fe, entraînant un peu de C et de Pt, est redissous et dosé volumétriquement. Il reste dans l'eau mère Al que l'on ppte par AzH^4OH et AzH^4Cl. CaO est pptée par l'oxalate ; MgO est dosée à l'état d'arséniate, dans

lequel on détermine As par volumétrie ce qui donne indirectement Mg. S et Si sont dosés à part dans une attaque de 5 à 10gr. de métal par $HAzO^3$ et l'on évapore. SiO^2 retient S, aussi brûle-t-on le filtre avec AzH^4AzO^3 pour avoir une oxydation complète de S. On fond ensuite SiO^2 avec Na^2CO^3 et l'on opère comme d'habitude. Le filtrat renferme H^2SO^4, on l'ajoute au filtrat provenant de la première attaque et l'on a tout H^2SO^4. Il reste à déterminer Sb et As; on opère comme l'aut. l'a indiqué dans des mém. précédents : *Rép.*, 1901, 1, 72; *R. G. C.*, 1900, 410; *Rép.*, 1903, 3, 333. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1073-1077; 20/11. (*A. Granger.*)

G. Guérin, *Sur un caractère distinctif des sels de cobalt et de nickel.* Les solut. de sels de cobalt, pptées par la potasse en excès, puis additionnées d'une sol. d'iode dans l'iodure de potassium à 2 °/o jusqu'à color. jaune, abandonnent le cobalt sous forme de ppté noir d'hydrate de sesquioxyde; les sels sol. de nickel donnent dans les mêmes conditions un ppté verdâtre clair. Les mêmes sol. de nickel ou de cobalt, traitées par le ferrocyanure de potassium, donnent des pptés de ferrocyanure qui, traités de même, deviennent noirs avec les sels de cobalt, et restent verdâtres avec les sels de nickel. — *J. Pharm. Chim.*, 1904, 19, 139; [1/2]. (*H. Leroux.*)

Bernard-F. Howard, *Dosage rapide du mercure au moyen de l'acide hypophosphoreux.* L'aut. emploie l'ac. hypophosphoreux comme agent réducteur des sels de mercure; 5 à 6gr. de sel de mercure, placés dans un vase de 100cc., sont additionnés d'ac. hypophosphoreux (D = 1,136) dans la proportion de 5cc. pour 1gr. de sel. En chauffant au b.-m., on obtient un globule métallique qui, recueilli est lavé à l'alcool, puis à l'éther, et pesé. Les différents sels de mercure se prêtent à ce traitement; l'iodure de mercure ne peut cependant être complètement décomposé, l'ac. iodhydrique formé réagissant sur le mercure. L'ac. hypophosphoreux est plus recommandable que le chlorure stanneux ou l'ac. phosphoreux recommandés par différents auteurs dans le même but. — *Pharmaceutical Journal*, 1904, 38-39; [1/1]. (*H. Leroux.*)

T.-E. Thorpe et **J. Holmes**, *Dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique.* Voyez *Proc.*, 1903, 19, 285. — *Soc.*, 1904, 85, 1-6; Janvier; Londres, Government Lab. (*Ed. Salles.*)

E. Rimini, *Sur le dosage de l'hydrazine et de quelques-uns de ses dérivés.* L'aut. décrit une nouvelle méthode de dosage de l'hydrazine, fondée sur son pouvoir réducteur pour les sels mercuriques. Lorsque l'on fait bouillir dans un appareil SCHULTZE-TIEMANN une quantité donnée de sulfate d'hydrazine avec un excès de chlorure mercurique en sol. acide, et qu'après avoir éliminé l'air on fait pénétrer dans l'appareil une sol. conc. de KOH, il se développe une quantité d'azote proportionnelle au poids d'hydrazine employé, suivant l'équation : $Az^2H^4.H^2SO^4 + 6KOH + 2HgCl^2 = K^2SO^4 + 4KCl + 2Hg + Az^2 + 6H^2O$. Cette méthode de dosage peut être appliquée aux composés de la formule générale $R.HAz.AzH^2$ donnant par hydrolyse de l'hydrazine. Ainsi la semicarbazide se décompose suivant les réactions : $H^2Az.CO.HAz.AzH^2.HCl + H^2O + 2HCl = Az^2H^4(HCl)^2 + AzH^4Cl + CO^2$; $Az^2H^4(HCl)^2 + 6KOH + 2HgCl^2 = 6KCl + 2Hg + Az^2 + 6H^2O$, de sorte que l'on dose par la méthode de l'aut. seulement l'*azote hydrazinique*. Les semicarbazones se décomposent par l'action des acides en aldéhyde ou cétone et en semicarbazide, et l'on peut leur appliquer la même méthode de dosage.

La réaction a lieu complètement aussi en présence d'un excès de sel d'hydrazine, et on peut l'appliquer au dosage des sels mercuriques et particulièrement du sublimé corrosif. Pour les sol. très diluées, on emploie l'appareil SCHULTZE-TIEMANN; au contraire, pour les sol. conc. ou pour le sel solide l'aut. conseille d'opérer à froid en se servant d'un azotomètre ordinaire. La méthode est très rapide, et exacte même en présence de sels alcalins. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 376-381 ; 8/11. Rome, Lab. chim. de la Santé publ. (*Rossi.*)

H. Meyer, *Sur l'acidimétrie des oxyaldéhydes.* L'aut. étudie la manière dont se comportent vis-à-vis des alcalis en présence d'indicateurs : l'o-, le m- et le p-oxybenzaldéhyde, l'ald. protocatéchique et la vanilline. — *M.*, 1903, 24, n° 10, 832-39; Décembre. Prague, Ch. Lab. der k. k. deutsch. Univ. (*L.*)

Paul Mulon, *Sur une réaction de l'adrénaline. Son application à l'étude des surrénales.* Mise en présence d'acide osmique, l'adrénaline s'oxyde, rougit, puis noircit. L'intensité de la coloration est fonction de la quantité d'adrénaline en sol. Cette réaction peut être utilisée pour localiser l'alcaloïde et est spécifique de la présence de l'adrénaline dans une cellule. — *C. r. Soc. Biol.*, 1904, 115-116; [29/1]. (*H. Leroux.*)

N. Tarugi, *Observations et études sur la réaction de* VAN DEEN (II). Réponse à M. VITALI, dans laquelle l'aut. cite quelques substances qui donnent la réaction de VAN DEEN de même que l'hémoglobine. — *G.*, 1903, 33, [II], 216-222; 10/11. Pise, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

A.-J. Swaving, *Expériences relatives aux causes qui produisent un chiffre bas de neutralisation des acides gras volatils dans le beurre néerlandais, exécutées en 1902.* Exp. faites surtout au point de vue de l'alimentation; en prairie, surtout tardivement, l'indice de REICHERT diminue; il augm., au contraire, par l'aliment. à l'étable au moyen de racines, de carottes et de betteraves. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 192-195; 9/1. Goes, Rijksproefstation. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Démichel, *Sur la détermination des densités : choix d'une unité.* Pour un même corps, le chimiste peut trouver autant de densités qu'il aura de températures différentes pour peser l'eau du flacon qui sert à prendre les densités. L'aut. démontre que, si l'on exprimait toutes les densités en poids spécifiques, il n'en résulterait aucune complication dans les calculs. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 513-518; Novembre. (*E. Sellier.*)

G. v. Knorre, *Sur l'emploi du persulfate pour les séparations quantitatives.* En 1901, l'aut. a décrit (*Z. angew. Ch.*, 1901, 14, 1149) une méthode pour le dosage du manganèse, méthode basée sur la facile décomp. du persulfate de manganèse à t. élevée. Lorsqu'on ajoute du persulfate d'ammonium à une solution d'un sel manganeux, le liq. reste clair aux t. de 10-40°; mais en chauffant à ébullition, il y a pptation d'hydrate de peroxyde de manganèse par suite de la décomp. du persulfate de manganèse. $MnS^2O^8 + 3H^2O = MnO^2,H^2O + 2H^2SO^4$. En présence de métaux étrangers, le ppté manganeux n'est jamais pur, de sorte que le persulfate ne se prête guère à séparer le Mn d'avec les autres métaux. Or, Dittrich et Hassel (*B.*, 1902, 3266, 4072; 1903, 284, 1423; Hassel, *Quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung*, Dissertation, Heidelberg, 1903) prétendent qu'on peut séparer, par le persulfate, le Mn d'avec Ca, Mg, Zn, Cd, Ni, Al, Cu, Cr. L'aut. ayant répété les essais de Dittrich et Hassel maintient sa manière de voir première et trouve que seul le Cu peut être séparé du manganèse au moyen du persulfate et il considère même ce mode de séparation comme le plus commode et le plus exact. — *Fr.*, 1904, 43, 1-14; Janvier [Septembre 03]. Charlottenbourg. (*Willenz.*)

O. Förster, *Contribution à l'analyse du sol.* L'aut. recommande la méthode suivante. *Dosage des subst. sol. dans HCl à 10 %.* 100-200gr. de sol sont arrosés, dans un ballon suffisamment grand, de 200-400cc. HCl à 10 % (200cc. d'ac. pour 100gr. de subst.). On chauffe au b.-m. pendant 3 h. Après refroidissement, on ajoute de l'eau en quantité telle qu'il y ait 1000cc. de liq. pour 100gr. de sol. On agite bien et jette sur un filtre plissé. 800-1600cc. de filtrat sont additionnés de 5-10cc. $HAzO^3$ et évaporés à siccité, en vue du dosage de la silice par le proc. ordinaire. Le résidu est repris par l'eau acidifiée par HCl, de manière qu'il y ait 100cc. de liq. pour 40 ou 50gr. de subst. C'est dans ce liq. qu'on détermine P^2O^5, K^2O, CaO, MgO et SO^3. *Dosage de l'ac. phosphorique.* On prélève une quant. de liq. précédent correspondant à 20-50gr. de subst., et, après neutralisation de l'HCl par l'AzH^3, on ajoute 100cc. de molybdate d'ammonium et on chauffe, pendant 15m., au b.-m. à 80° maximum. On détermine l'ac. phosphorique sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. *Dosage de la potasse.* On évapore à siccité, dans une capsule en platine, un v. de liq. correspondant à 20-50gr. de subst., on calcine modérément le résidu, on le reprend par une petite quantité d'eau et on traite par quelques gouttes d'eau oxygénée pour réoxyder le fer. On ppte alors à ch. par un excès de carbonate d'ammonium, on filtre et évapore à sec le liq. filtré. Le résidu est desséché à 150° pendant 1/2h. et modérément calciné. On le dissout dans un peu d'eau et la nouvelle solution est évaporée à siccité, après addition d'une quantité suffisante de $BaCl^2$ et de quelques gouttes d'HCl. Le résidu est dissous dans l'eau; on filtre, ajoute du chlorure platinique et continue de la manière ordinaire. *Dosage de la chaux.* Un v. de liq. correspondant à 30gr. de subst. est rendu ammoniacal, chauffé à ébullition et traité par une sol. bouillante d'oxalate d'ammonium (4-5gr.). On continue à faire bouillir quelque temps, retire du feu et sursature aussitôt par l'ac. acét. Lorsque le liquide est fortement coloré en brun ou lorsqu'il présente de l'hydrate ferrique en suspension, on ajoute une nouvelle portion d'oxalate et on chauffe au b.-m. bouillant, jusqu'à ce que le liq. soit clair et que le ppté de $Fe^2(OH)^6$ disparaisse presque complètement. Le ppté obtenu est recueilli sur un filtre double et partiellement lavé à l'eau tiède. On le dessèche ensuite et l'incinère, après quoi on jette le prod. calciné dans un ballon jaugé de 150cc., et on le dissout, à ch., dans HCl dil. Pour séparer Fe, Al et Mn, on proc. de la manière suivante. On chasse Cl par évaporation répétée avec $HAzO^3$ et on ppte par le persulfate d'ammonium d'après Marshall (*B.*, 1902, 35, 3266); on ajoute ensuite une quantité suffisante de phosphate d'ammonium, on rend d'abord le liq. ammoniacal, et, après refroidissement, on acidifie faiblement par l'ac. acét. Ou bien on additionne le liq. chlorhydrique d'une quant. suffisante de phosphate d'ammonium, on traite par un excès de NaOH et par le persulfate d'ammonium et chauffe à ébullition pendant 5 min. Après refroidissement, on sursature par l'ac. acét., on remplit à la marque et on jette sur un filtre plissé. 100cc. de liq. filtré = 20gr. subst. sont pptés par l'oxalate d'ammonium. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 36-38; 13/1. Dahme, Landwirtschaftliche Versuchsstation. (*Willenz.*)

A. de Saporta, *Nouveaux procédés de dosage par volumétrie gazeuse : A. Analyse des tartres commerciaux ; B. Dosage de la potasse dans les produits agricoles.* A. 0gr.,50 de bitartrate de potasse équivalent acidimétriquement à 0gr.,20 d'ac. tartrique. Si on solubilise ce bitartrate par l'ac. borique et qu'on fasse agir cette sol. sur le bicarbonate de potasse dans un app. volumétrique, on aura un dégag. de Ncc. de gaz carbonique. Prenant alors 5gr. de tartre à essayer, on les fait bouillir avec 1gr. d'ac. borique et 150 d'eau pendant 5 min.; on fait 200cc. après refroid. On traite 20cc. dans le calcimètre; il se dégage N'cc. de gaz. La richesse du tartre brut sera donc $\frac{100\ N'}{N}$. Les erreurs sont négligeables; celle tenant à l'ac. borique en excès n'a de valeur que dans le cas de pauvreté exagérée du tartre brut en tartre vrai, et encore il est facile de la corriger en doublant la dose de tartre et divisant le résultat par 2. — B. Solutions types : A, sol. d'ac. tartrique; B, sol. conc. de bitartrate de soude saturé de bitartrate de potasse; C, sol. sat. de bitartrate potassique, toutes additionnées d'ac. salicylique. On les essaie successivement dans un app. volumétrique sur 0,50 de bicarbonate de potasse; 20cc. de A donnent Ncc. de gaz; 10cc. de B étendus à 20cc. donnent Mcc. de gaz et 20cc. de C donnent α de gaz. On pèse alors un poids de la substance à analyser égal en centigrammes à $\frac{12530}{N}$; on verse sur cet essai 50cc. de liqueur C. Après solution à froid, on place 5cc. dans une fiole d'Erlenmeyer et on ajoute 20cc. de B; on laisse au repos 5h. L'acidité totale est alors $2M + \frac{\alpha}{4} = T$. On décante, on prélève 20cc. qu'on essaie à l'acidimètre; le résultat multiplié par 5/4 est ramené au chiffre intégral T'; la différence T-T' donne un nombre de cc. qui indique le taux exact de KOH %.

On lave ensuite le ppté de la fiole avec la sol. C. On dissout alors le tartre dans l'ac. borique et 7-8cc. d'eau et on passe dans l'acidimètre ; on fait 20cc. avec les eaux de lavage ; à l'essai le nombre de cc. correspond encore au pourcentage de potasse. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 12-16; Janvier. (*G. Reverdy.*)

C. Hoitsema, *Sur la précision en analyse volumétrique*. Une modif. de la pipette de Stas avec tube latéral à la partie inférieure qui communique avec le réservoir du liquide permet de pousser la limite de l'erreur à 1/50.000. — *Chemisch Weekblad*, **1904**, **1**, 285-289; 27/2. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Pontius, *Une nouvelle méthode chlorométrique*. On dissout 7gr.,1 de chlorure de chaux dans 1l. et on en prélève 50cc. = 0gr.,355. On laisse couler ce liquide sur env. 3gr. de bicarbonate de sodium solide, on ajoute 1-2cc. d'empois d'amidon et on titre à l'iodate de potassium N/10 contenant 2gr.,7667KI par l. 1cc. de cette sol. = 0gr.,00355 Cl. Le terme de l'opération est indiqué par une teinte bleue permanente. Lorsqu'il s'agit de liq. décolorants, il faut, au préalable, neutraliser, s'il y a lieu, les alcalis libres et carbonatés et mettre en liberté l'ac. hypochloreux. On y arrive le plus avantageusement avec l'ac. borique. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 59-60; 20/1. Moscou. (*Willenz.*)

H. Baubigny et **G. Chavanne**, *Nouveau procédé de dosage des éléments halogènes dans les corps organiques : cas du chlore et du brome*. Les aut. ont indiqué précédemment une méthode de dosage de I dans les composés organiques, basée sur la destruction de la matière par le mélange sulfochromique et la transformation de I en IO^3H. Ce mode de combustion peut être appliqué aux corps chlorés et bromés et le mém. a pour but de décrire l'appareil approprié permettant de recueillir Cl et Br et d'opérer l'attaque. — *C. r.*, **1904**, **138**, 85-87; [11/1*]. (*A. Granger.*)

C. Reichard, *Sur les réactions du peroxyde de baryum avec l'acide sulfotitanique. Etude analytique sur la recherche des peroxydes*. Une sol. d'ac. titanique pur TiO^2 dans H^2SO^4 conc. constitue, comme on sait, un réact. très sensible de l'eau oxygénée: il y a prod. d'une coloration jaune intense très stable. L'aut. a essayé d'appliquer la réact. en question à la rech. des peroxydes. Env. 0gr.,1 de peroxyde de baryum a été agité avec 10cc. d'eau et le liq. a été filtré. Quelques gouttes de filtrat suffisent pour provoquer, sous l'influence de l'ac. sulfotitanique, une forte coloration jaune très stable. Les peroxydes de plomb et de baryum; de même que les oxydes de nickel et de cobalt (Ni^2O^3 et Co^2O^3), très voisins des peroxydes, donnent des résultats négatifs, parce qu'ils sont tout à fait insol. dans l'eau. Les peroxydes de sodium, de potassium et de calcium se comportent comme le peroxyde de baryum. Les alcalis, libres et carbonatés, détruisent la coloration, mais tous les ac., même les ac. oxalique et tartrique, la régénèrent. Le cyanure de potassium détruit également la coloration. Une sol. assez conc. de ferrocyanure de K, ajoutée à un mél. d'ac. sulfotitanique et d'eau oxygénée, détermine presqu'immédiatement une coloration jaune foncé; au bout de quelques minutes, le liq. se trouble et devient peu à peu vert foncé, en même temps qu'il y a form. d'un ppté vert. En présence de ferricyanure de K, la coloration jaune disparaît immédiatement et le liq. devient brun foncé et reste tel. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 16-18; 6/1. (*Willenz.*)

Léon Debourdeaux, *Modifications au procédé de dosage de l'azote nitrique par la méthode de* Pelouze-Frésénius. On introduit la prise d'essai dans un ballon, puis l'on fait passer un courant de CO^2. Par le tube d'arrivée du gaz on introduit une solut. ferreuse et l'on chauffe ensuite en continuant le dégagement gazeux jusqu'à ce que l'on ait atteint la décoloration. On éteint et laisse refroidir dans le courant gazeux. Les tubes sont lavés avec H^2O bouillie et l'on titre avec $KMnO^4$ le sel ferreux resté dans la liqueur. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 1-3, 5/1. (*A. Granger.*)

L. Debourdeaux, *Dosage de l'azote nitrique*. Dans le but de rendre plus facile d'éxécution la méthode Pelouze, l'aut. la modifie de la façon suivante :

On introduit dans un ballon 0gr.,50 du nitrate à essayer; 50cc. de la sol. (ac. oxalique 35-40gr., sulfate de manganèse 50gr., SO^4H^2 à 66° 120cc., eau pour 1000). On plonge au b.-m. froid qu'on porte à l'ébull. en employant le réfrigérant ascendant. Dans le cas où le nitrate est dissous dans l'eau, il faut ajouter une quantité suffisante de la sol. ci-dessus, moins l'ac. oxalique pour que le liquide contienne pour 100cc. : 5 à 6gr. sulfate et 11 à 14cc. ac. sulfurique. Lorsque tout dégag. gazeux a cessé, ce qui ne doit se produire qu'après 1/2h., on titre la sol. oxalique à l'aide du permanganate (2 °/₀); la différence de titre avant et après donne l'ac. oxalique détruit et par suite l'ac. azotique. Il importe de suivre les prescriptions ci-dessus, car une erreur de dilution amènerait une erreur dans le résultat. Le sulfate de potasse fausse les résultats, les sels ammoniacaux sont sans influence. Les chlorures, sauf en cas de faibles doses peuvent gêner; au-dessus de 0,25-0,50 par 100cc. on éliminera le chlore. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 3-8; Janvier. (*G. Reverdy.*)

P.-M. Van Haarst, *Sur l'acide phosphorique soluble dans les citrates* (fin). Exposé comparatif de résultats obtenus par la méth. Wagner et la méth. Böttcher. La méth. Wagner donne tj. des résult. plus élevés. — *Chemisch Weekblad*, **1904**, **1**, 234-239, 30/1. [Sept. 1903]. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Neubauer, *Dosage des alcalis, surtout dans les substances végétales*. Il n'est pas nécessaire de pulvériser finement la subst. à analyser et on peut opérer sur les grains entiers. On en prélève une quantité suffisante qu'on désagrège dans un ballon de 500cc. de capacité en verre d'Iéna. La désagrégation se fait par un mélange de $HAzO^3$($D = 1,4$) et de H^2SO^4 conc. Il est recommandable d'employer pour 5gr. de grains 30-40cc. $HAzO^3$ et 10cc. H^2SO^4 qu'on laisse agir à fr., pendant 1h.. On chauffe alors, lentement au début, et lorsque le liq. est devenu moins foncé, on ajoute, après avoir laissé refroidir un peu, 0cc.,5 $HAzO^3$ conc. qui détermine, à ch., la décoloration complète; s'il n'en était pas ainsi, il faudrait en ajouter encore. Après complet refroidissement, on étend d'un égal v. d'eau au moins, on transvase dans une capsule en platine et on chasse l'eau et H^2SO^4. On porte alors

au rouge, reprend par l'eau acidifiée (HCl), évapore à sec, reprend par l'eau ch. et transvase dans un ballon de 125cc.. On y ajoute une goutte de phénolphtaléine et du lait de chaux en quantité suffisante. Le lait de chaux doit être sat. et fraîchement prép. à l'aide de $CaCO^3$ lavé et calciné. On emploiera 1gr.,5 $CaCO^3$ pour 5gr. de grains. On remplit à la marque, mélange, laisse reposer 1/2h. et jette sur un filtre plissé sec, en recevant le filtrat dans un récipient sec. On en prélève une p. aliquote, soit 100cc., et on y ppte le Ca en ajoutant d'abord un excès d'ac. oxalique et ensuite AzH^3. On laisse déposer, filtre sur un petit filtre dans une capsule en platine et lave à l'eau contenant un peu d'oxalate d'ammonium, jusqu'à ce que 2 gouttes de filtrat ne laissent plus de résidu fixe. On évapore à sec, chasse les sels ammoniacaux et dissout le résidu dans l'eau ch. Le liq. obtenu est la plupart du temps presque tout à fait clair, si ce n'est qu'il tient en suspension de rares flocons de SiO^2. Lorsque ce liq. est alcalin, on acidifie par H^2SO^4, ajoute un peu d'AzH^3, ce qui ne doit pas prod. de trouble, évapore à sec, dessèche et calcine. On décomp. les bisulfates en calcinant avec un peu de carbonate d'ammonium, laisse refroidir sous l'exsiccateur et pèse rapidement. On dose K d'après la méthode de l'aut. (*Fr.*, **1900**, **39**, 485). — *Fr.*, **1904**, **43**, 14-36; Janvier. Breslau, Agrikulturchem. Versuchsstation. (*Willenz.*)

P. Heermann, *Sur le dosage de petites quantités de soude caustique et de carbonate de sodium dans les savons.* Suivant le degré d'alcalinité, on dissout 5-10gr. de savon dans env. 250cc. d'eau dist. fraîchement bouillie et on ajoute 10-15cc. de solution de $BaCl^2$ (300gr. par l.) parfaitement neutre ou neutralisée, s'il y a lieu. On recueille le savon barytique et on titre à l'ac. N/10, en présence de phénolphtaléine. Pour doser le carbonate, on dissout le savon finement rapé et desséché dans l'alcool abs. et on fait passer à travers le liq. obtenu un courant de CO^2, jusqu'à ce que tout NaOH soit transf. en Na^2CO^3. Ce dernier, insol. dans l'alcool abs., se ppte; on le recueille sur un filtre, on le lave complètement à l'alcool abs. ch., et, après l'avoir dissous dans l'eau, on le titre à l'ac. N/10, en présence de méthylorange $= Na^2CO^3 + NaOH$. Il suffit de défalquer la quant. de NaOH trouvée par le proc. décrit en premier lieu, pour avoir la teneur en Na^2CO^3. En ce qui concerne la recherche qualitative d'alcali libre, l'aut. fait remarquer qu'en général le nitrate mercureux est beaucoup moins sensible que le chlorure mercurique. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 53 et 60-61; 16/1 et 20/1. (*Willenz.*)

E. Leduc, *Procédé simple et rapide permettant de différencier une chaux grasse d'une chaux hydraulique.* On agite 1gr. de produit avec 2 à 3cc. d'eau sucrée à 10 °/₀ et on étend d'eau jusqu'à 100cc.. Après 15 minutes, on filtre. On verse de ce liquide jusqu'au 1er trait d'un appareil spécial; on ajoute alors de l'ac. sulfurique à 4,373 par litre jusqu'au second trait, puis une ou deux gouttes de tournesol. Si, après agitation, on observe la couleur rouge, c'est que le produit contient moins de 40 °/₀ de chaux pure et il sera considéré comme chaux hydraulique; dans le cas où la liqueur reste bleue, il y a plus de 40 °/₀ de chaux et on est en face d'une chaux grasse. — *A. ch. anal.*, **1903**, **8**, 411; Novembre. (*G. Reverdy.*)

A. Hollard, *Analyse du nickel industriel.* Mém. paru au *Bl.* et analysé au *Rép.* — *A. ch. anal.*, **1903**, **8**, 401-405; Novembre. (*G. Reverdy.*)

Hollard et **Bertiaux**, *Influence des gaz sur la séparation des métaux par l'électrolyse: séparation du nickel et du zinc.* Mém. déjà paru aux *C. r.* et *Bl.*, et analysé au *Rép.* — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 1; Janvier. (*G. Reverdy.*)

Hollard et **Bertiaux**, *Séparation du zinc, du fer et de l'aluminium par électrolyse.* Mém. déjà paru aux *C. r.* et *Bl.* et analysé au *Rép.* — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 3; Janvier. (*G. Reverdy.*)

A. Trillat, *Recherche du plomb et du manganèse.* La réaction est fondée sur l'action de la base tétraméthylée du diphénylméthane $CH^2[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$ en sol. acétique sur les oxydes métalliques. Cette base se prépare en chauffant 30gr. de diméthylaniline, 10 méthanal, et 200cc. eau acidulée par 10gr. SO^4H^2. Après refroid., on entraîne la diméthylaniline non transformée par la vapeur, puis les cristaux sont purifiés dans l'alcool. 5gr. de cette base sont dissous dans 100cc. d'eau et 10cc. d'ac. acétique. Ce réactif décèle 1/3.000.000 de plomb à la condition que le sel de plomb soit dans un état tel qu'il puisse régénérer le bioxyde. Pour la recherche, les cendres sont faites en présence d'ac. sulfurique et le plomb oxydé par un hypochlorite. Pour la recherche du manganèse, on fait les cendres en présence de soude. — *A. ch. anal.*, **1903**, **8**, 408; Novembre. (*G. Reverdy.*)

A. Coppalle, *Recherches sur l'emploi de la litharge dans les essais de plomb par voie sèche.* Lorsqu'on ajoute à un minerai pauvre en plomb de la litharge dans le but de donner une plus forte proportion de ce métal à la fusion, on fausse les résultats car la correction s'opérant en fondant la litharge avec des fondants alcalins seuls n'est pas effectuée dans les mêmes conditions que l'essai qui contient des gangues diverses qui influent très diversement sur l'essai. — *A. ch. anal.*, **1903**, **8**, 414; Novembre. (*G. Reverdy.*)

Cam. Matignon, *Réactions colorées de l'acide vanadique et de l'éthénol.* Le tanin donne un ppté bleu foncé ou une coloration de même teinte dans les solut. de métavanadate d'AzH^4; cette coloration est assez sensible pour déceler la présence de V^2O^5 avec une goutte d'une solut, à 2mgr. de V^2O^5 par litre. Avec les ac. gallique et pyrogallique, on obtient des colorations de même ordre également sensibles; la pyrocatéchine donne aussi une coloration bleu violacé, mais la réact. est moins sensible. Avec le pyrogallol additionné d'éther actif (car certains éthers commerciaux sont inactifs), on peut reconnaître V^2O^5 dans 1/10 de mm³. de solut. de V^2O^5 par litre. C'est à l'éthénol contenu dans les éthers actifs qu'il faut attribuer cette réact. On rend un éther inactif facilement actif

par l'action de l'ozone. Il est nécessaire pour faire cette réact. de séparer de V^2O^5, Fe^2Cl^6 et les chromates qui agissent sur le pyrogallol et l'éther actif. — *C. r.*, 1904, 138, 82-84; [11/1*]. (*A. Granger.*)

O. von Spindler, *Nouvelle modification de la réaction de* Denigès *pour la recherche de l'acide tartrique dans l'acide citrique.* La réact. de Denigès (*Schweiz. Wochenschrift*, 1898, 36, 511) consiste à additionner le liq. à examiner de quelques c. c. de sol. sulfurique de sulfate mercurique (5gr. HgO, 20cc. H^2SO^4 conc., 80cc. H^2O), à chauffer à l'ébullition et à ajouter, goutte à goutte, une solution de permanganate à 2 °/o env. En présence de moindres traces d'ac. citrique, il y a form. d'un ppté blanc très finement cristallin. Aucun autre corps ne donne la réact. de Denigès. L'aut. a modifié cette réact., de manière à la rendre applicable à la rech. de l'ac. tartrique et de l'ac. citrique mélangés. Il opère de la manière suivante. On dissout 0gr.,5 de subst. dans 10cc. d'eau, on ajoute 2cc. de solution de sulfate mercurique de Denigès, on chauffe à ébullition, traite par 2cc. de bichromate de potassium à 5 °/o et abandonne au repos. Dans le cas d'ac. citrique pur, il se prod. bientôt un ppté jaune clair et le liq. reste très longtemps jaune: en présence d'ac. tartrique, le liq. acquiert rapidement une coloration d'un brun sale: lorsque la quantité d'ac. tartrique est quelque peu notable, on constate un dégagement de CO^2. Après dépôt du ppté, le liq. surnageant est plus ou moins vert, suivant les quantités d'ac. tartrique en présence. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 15-16; 6/1. Genève. (*Willenz.*)

L. Beulaygue, *Le monosulfure de sodium comme réactif indicateur dans le dosage du glucose par la liqueur de* Fehling. On prend dans le liquide, à mesure des affusions de liquide sucré dans le réactif, des touches avec un agitateur et on les pose sur deux feuilles de buvard superposées. La première retient l'oxyde de Cu, mais se laisse traverser par le liquide, et sur la dernière on a une tache humide exempte de matières solides. La tache brunit au contact de la solut. de Na^2S tant qu'il y a du Cu. — *C. r.*, 1904, 138, 51-53; [4/1*]. (*A. Granger.*)

M. Buisson, *Dosage du dextrose et du lévulose.* Pour calculer le dextrose et le lévulose d'après la polarisation avant et après inversion, quand on est en présence du saccharose, et le dosage des réducteurs par la liqueur cupropotassique, il faut tenir compte des observations faites par Jungfleisch et Grimbert sur l'influence des acides forts sur la rotation du lévulose. L'aut. simplifie les calculs à faire par l'application de la formule de Biot en fixant les valeurs $\frac{\alpha l}{v}$ en fonction des temp. Pour connaître le pouvoir rotatoire d'une substance d'après le résultat constaté avec un appareil à division saccharimétrique, l'aut. indique la formule suivante :

$$\alpha D = \frac{\text{Déviation saccharimétrique} \times 100}{\text{Poids de la substance active} \times 9{,}231.}$$

La constante 9,231 est la valeur d'un degré angulaire en degrés saccharimétriques (4,6155) multipliée par la longueur du tube d'observation. Si on a un appareil à poids normal (26gr.), il faut d'abord multiplier par 1,59607 pour convertir en degrés français; si le poids est 20gr. le facteur : 1,22774.

Le pouvoir rotatoire du lévulose n'est pas fixe et varie considérablement suivant l'acidité de la liqueur. Il y aurait lieu de définir exactement l'acidité que doit posséder la liqueur à invertir. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 499-505; Novembre. (*E. Sellier.*)

R. Battistoni, *Quelques notes sur la « Méthode simplifiée d'analyse des sucres indigènes » proposée par* M. Aulard. Dans une note analysée précédemment au *Répertoire*, Aulard a proposé de calculer le rend[t] des sucres bruts sur les bases suivantes : Polarisation brute — (1,50 × non sucre) = rendement. L'aut. reproche à ce système de ne pas tenir compte des cendres et mat. organiques introduites pendant le raffinage par l'eau ou les autres substances qui servent à conserver ou purifier les sirops, ni des pertes chimiques et mécaniques qui se produisent pendant le raffinage. Le système du coefficient salin est empirique, mais ses résultats se rapprochent cependant de la réalité dans la plupart des cas. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 506-510; Novembre. (*E. Sellier.*)

CHIMIE AGRICOLE

B. Sjollema, *Sur le perchlorate du salpêtre du Chili.* Rép. au travail de Verweg, même revue 19 Déc. 1903. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 201-205; 16/1. [Déc. 1903.] Groningen. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P.-M. Van Haarst, *Sur l'acide phosphorique soluble dans les citrates.* Aperçu général. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 205-211; 16/1. Rijkslandbouwproefstation te Goes. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P.-M. Van Haarst, *Sur l'acide phosphorique soluble dans les citrates.* Description compl. de la méth. de Böttcher et de Wagner. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 221-226; 23/1. Rijkslandbouwproefstation Goes. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

E. Pozzi-Escot, *Travaux récents sur le rôle et la formation synthétique de l'arginine chez les végétaux.* L'aut. analyse les travaux de Zuzucki desquels il résulte que :

1° L'arginine s'accumule en grande quantité à l'obscurité, aussi bien qu'à la lumière, dans le

premier stade de la germination ; mais elle disparaît rapidement, ensuite, quand on expose les jeunes tiges à la lumière et il semble probable qu'elle sert, ici, à la formation des matières protéiques. Elle augmente, au contraire, lentement, si on maintient les jeunes plantes dans l'obscurité.

2° La formation et la transformation de l'arginine chez les Conifères sont beaucoup plus rapides que celles de l'asparagine.

3° L'addition d'aliments minéraux accroît la rapidité de transformation de l'arginine.

4° L'arginine est également présente, en quantité relativement grande, dans les jeunes tiges des plantes conifères. Elle y joue, très probablement, un rôle important. Quoique la transformation des corps amidés en arginine n'ait pu être prouvée, on peut en déduire une probabilité grâce aux faits suivants : a) Dans les jeunes tiges, on trouve souvent une proportion tellement élevée d'arginine qu'il est bien difficile d'admettre qu'elle soit un produit primaire de décomposition. b) Il a été démontré que les conifères pouvaient transformer les sels ammoniacaux en arginine. Aussi semble-t-il très probable que l'ammoniaque formée dans les cellules végétales, par la décomposition de certains dérivés amidés, peut être transformée chez ces conifères en arginine, de la même façon qu'on voit chez les autres végétaux se former l'asparagine. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 372-394; Octobre. (*E. Sellier.*)

E. Pozzi-Escot, *A propos de la zymo-lactase et de la zymo-butyrase.* Comme contribution aux travaux de Buchner et Meisenheimer sur le dédoublement du sucre en ac. lactique par le ferment lactique, l'aut. fait connaître qu'il croit avoir extrait des ferments lactiques et butyriques, par la méthode à l'acétone, des albuminoïdes formant des ac. lactique ou butyrique en agissant sur une dissolution de saccharose; il propose de nommer ces enzymes *zymo-lactase* et *zymo-butyrase*. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 396-397; Octobre. (*E. Sellier.*)

Emm. Pozzi-Escot, *Sur le philothion et la production d'hydrogène sulfuré par les extraits d'organes et les matières albuminoïdes*. Développement d'une note insérée aux *C. r.*, **1903**, **137**, 495; analysée. *Rép.* **1904**. — *Bl.*, **1903**, [3], 29, 1232-1234, 20/12. (*A. Granger.*)

W. Rullmann, *Sur les réactions de l'enzyme oxydante du lait de vache et de femme.* L'aut. étudie l'influence de la t. sur l'activité de la réaction oxydante. Une t. de 69°C. appliquée pendant 60 min. ne donne plus de réact. avec la teinture de gaïac; quand on chauffe 1 heure à 71°C, et pour le lait bouilli, la décoloration du réactif de Schardinger (formol + bleu de méthylène) ne se fait plus; une chauffe d'une heure à 68-69° permet encore la réaction de Storch. (sol. de chlorhydrate de paraphénylènediamine); une chauffe d'une demi-heure à 72° ne produit plus de réactions. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, **7**, 81-89; 15/1 [18/12/1903]. Hyg. Inst., Universität Munich. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C. Brahm et **J. Buchwald**, *Recherches botaniques et chimiques sur les graines préhistoriques de céréales trouvées dans des tombeaux anciens. I. Contribution à l'étude des cellules à gluten et de la répartition du gluten dans les graines de céréales*. Cette 1re partie comprend l'histologie des graines. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel,* **1904**, **7**, 12-19; 1/1. Versuchsanstalt Verb. Deutscher Müller, Kgl. Landw. Hochschule Berlin. (*A.-J.J. Vandevelde.*)

F. Canzoneri et **F. Perciabosco**, *Sur les substances qui accompagnent l'huile dans les graines de sésame.* Les aut. ont extrait des graines de sésame, avec l'alcool à 93°, la *sésamine*, déjà obtenue par Villavecchia et Fabris. (*Ann. del Lab. chim. centr. delle Gabelle*, 3, 13); une substance F. 135-136°, qui est probablement identique avec une autre substance obtenue par les mêmes aut.; enfin, une nouvelle substance cristallisée, F. 91-92°, qui se transforme avec l'ac. chlorhydrique en une huile rouge. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 253-260; 10/11. [8/8]. Bari, Lab. Chim. mercéologique. (*Rossi.*)

A. Desmoulières, *Sur la présence normale d'acide salicylique dans un certain nombre de plantes de la famille des Violacées et dans les cerises et merises.* L'ac. salicylique, dont la présence dans les plantes de la famille des Violacées a été signalée par M. Mandelin, proviendrait de l'action d'un ferment sur un glucoside donnant aussi naissance au salicylate de méthyle, le ferment et le glucoside se trouvant dans le végétal localisés dans des cellules différentes.

L'ac. salicylique a été également caractérisé dans les cerises et merises dans la proportion de 0mgr.,100 à 0mgr.,200 par kilog. de fruits; cette constatation a une grande importance au point de vue de la recherche des falsifications dans les préparations renfermant des sirops de cerises.

Pour effectuer le dosage de l'ac. salicylique, les fruits écrasés sont délayés dans l'eau acidulée par l'ac. sulfurique. Le mélange étant placé dans un ballon, un vif courant de vapeur d'eau entraîne la totalité de l'ac. salicylique, qui est reçu dans une sol. dil. de soude. Cette liqueur est évaporée à sec au b.-m., le résidu est repris par une petite quantité d'eau; la sol. acidulée par l'ac. sulfurique est agitée avec un vol. déterminé de benzène. La sol. benzénique est agitée avec un volume déterminé de sol. étendue de perchlorure de fer, et on termine en comparant au colorimètre la coloration obtenue avec des colorations types provenant de quantités connues d'ac. salicylique. — *J. Pharm. Chim.*, **1904**, **19**, 121-125; [1/2]. (*H. Leroux.*)

L. Santi, *Dans les cas d'empoisonnement par les sels de baryum, celui-ci passe-t-il dans l'urine, et sous quelle forme est-il absorbé et éliminé?* L'aut. a trouvé dans le sang et dans l'urine d'un chien empoisonné par le chlorure de baryum, une petite quantité de sulfate de baryum, qui reste en solution par l'action des substances dissoutes dans ces liquides et surtout de l'anhydride carbonique. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 202-216; 10/11. [27/6]. (*Rossi.*)

Propriétaire-Gérant : **George F. JAUBERT.**

IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

T.-E. Thorpe, *Un thermostat simple destiné à servir avec les appareils d'examen réfractométrique des huiles et des graisses.* — *Proc.*, 1904, 20, 12; 30/1. (*Ed. Salles.*)

C. Siebert, *Un thermomètre en verre de quartz à échelle élevée.* En réunissant leurs efforts, deux firmes allemandes, Haereus à Hanau et Siebert et Kühn à Cassel, ont réussi à fabriquer des thermomètres en verre de quartz et graduation sur nickel. Comme le quartz résiste à des t. bcp. plus élevées que le verre, on a cherché à obtenir des thermomètres à colonne métallique donnant des indications aux t. supérieures à celle d'ébull. du Hg ; mais différents métaux étain, sodium, etc, n'ont pu être utilisés. Au contraire, en remplissant ces instruments avec du mercure dans une atmosphère d'azote à 60 atm., on obtient des thermomètres à échelle exacte entre + 300 et + 750°, gradués de 5 en 5°. Les instruments seront utilisables dans la pratique ; d'une longueur de 35cm. ils coûtent 175fr. — *Z. f. Electroch.*, 1904, 10, 158 ; 26/2, [10/2]. (*O. Dony.*)

H.-J. Taverne, *Le vide dans les laboratoires de chimie.* L'aut., après avoir décrit les diff. méth. d'obtention du vide, signale les principaux résultats que l'emploi du vide a permis d'obtenir, notamment dans la dist. des métaux. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 229-233, 30/1 ; 241-245, 6/2 ; 253-256; 13/2; [Nov. 1903]. Leiden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

G. Barger, *Méthode microscopique pour déterminer les poids moléculaires.* Continuation du travail paru *Proc*, 1903, 19, 121. — *Proc.*, 1904, 20, 8; 30/1. (*Ed. Salles.*)

J. Domke, *La densité et la dilatation des mélanges d'eau avec l'acide sulfurique chimiquement pur.* (Avec la collaboration de W. Bein, H. Bode, E. Fischer et K. von Högh). Travail dans lequel on a eu recours à toutes les minuties; la d. a été dét. au moyen du flotteur de la bal. hydrostatique; la t. a été observée après mélange soigneux du liq. Le max. de contraction est obs. pour une conc. de 67 %. Les soins apportés aux dét. sont tels que les erreurs ne sont guère plus grandes que les diff. des poids atomiques déterm. avec les valeurs exactes. Le max. de d. se trouve à une conc. de 97,25 %, le max. de dilat. à 84 %. Les aut. discutent leurs résult. avec les théories des hydrates de Mendéléeff et de Pickering. Tableaux très étendus. — *Wissensch. Abhandlungen der Kaiserl. Normal-Eichungskommission, Berlin*, 1904, 5, 1-152. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W Bein, *Résultats fondamentaux des observations faites sur la densité des mélanges d'eau et d'acide sulfurique.* Exposé bibliographique et littérature complète de la question. — *Wissensch. Abhandlungen der Kaiserl. Normal-Eichungskommission, Berlin*, 1904, 5, 153-239. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J Ossipof et ses élèves, *Matériaux pour servir à l'étude des dissolutions.* L'aut. publie les résultats de recherches relatives aux solutions, qui ont été exécutées dans son lab. depuis 1902. Les études ont porté sur : 1° Coefficient de partage de l'eau oxygénée entre l'eau et l'éther; 2° Coefficient de partage de l'ac. oxalique entre l'eau et l'éther, en présence de sels neutres ; 3° Coefficients isotoniques de quelques sels ; 4° Observations cryoscopiques sur les diverses variétés du soufre ; 5° Observations cryoscopiques sur les solutions d'ac. oxalique en présence de sels neutres ; 6° Observations ébullioscopiques ; poids moléculaire du soufre en dissolution ; 7° Sur l'application de la formule de Nernst à un mélange de deux dissolvants ; 8° Conductibilité électrique de la solution aqueuse de $VOCl^3$; 9° Conductibilité électrique des solutions d'ac. oxalique en présence de sels neutres. Il est impossible de résumer ces travaux. — Ж., 1903, 35, 637-652. Kharkof, Université. (*Corvisy.*)

Jacques Duclaux, *Nature chimique des solutions colloïdales.* Un colloïde n'est défini que lorsque le liquide qui l'entoure est lui-même défini; toute modification de l'un entraîne une modification de l'autre. Le colloïde ppté par un moyen quelconque présente une différence finie avec le même colloïde dissous. La coagulation n'est donc pas due à une cause physique exclusivement. Il y a des relations entre la composition d'un colloïde et ses propriétés électriques. Le sens de sa marche dans le champ est celui du radical qui y est seul de son signe. — *C. r.*, 1904, 138, 144-146 ; [18/1*]. (*A. Granger.*)

1. Les extraits paraissant dans le *Répertoire* étant sans exception rédigés spécialement à son usage, leur reproduction *même avec indication de source*, est interdite.

J.-H. Walton, *Action catalytique des ions iode sur l'eau oxygénée.* Schöne avait déjà établi que l'effet de KI sur H^2O^2 était purement catalytique ; l'aut. le confirme par ses exp. préc. et donne le premier les lois du phén. Il se sert d'un vase agité méc. pour hâter le dég. de l'oxyg. et comm. avec une burette graduée. La vitesse de déc. est donnée par l'équation cinét. d'une réaction de 1er ordre $\frac{dx}{dt} = K(a-x)$ et est prop. à la conc. des ions iode ; l'addition de corps (I^2, HgI^2) formant des ions complexes avec les ions iode diminuera la vit. d'après cette dern. loi. L'addition d'alcali hâte la réaction et en change l'ordre. L'infl. des sels neutres est négl., en part. des iodates et periodates, ce qui prouve que KI n'agit pas par l'interm. d'une form. de ces sels. L'iode et l'alcali mis en liberté dans la réaction forment de l'hypoiodite, qui redonne par l'excès de H^2O^2 des ions iode en dég. O. Des exp. de conduct. et de points de congél. prouvent que ce sel se forme en très petite quantité. Le coeff. de temp. n'offre rien de particulier; la vit. double pour une élévation de 10°. — *Ph. Ch.*, 1904, 47, n° 2, 185-222 ; 9/1. Heidelberg, Chem. Univers-Lab. (*A. Beltzer.*)

A. Panormof, *Sur la détermination du pouvoir rotatoire spécifique par la méthode de* Kanonnikof. Etudiant l'influence de la conc. des sol. chloroformiques de térébenthine française, de pinène gauche, de cholestérine sur la valeur de la const. A (Ж., 20, 571 et 686), l'aut. a trouvé que, pour ces substances, A varie avec la conc. Etudiant le rapport de A au p. rot. spéc., il trouve en outre que ce rapport varie, non seulement avec le dissolvant, comme l'indique Kanonnikof, mais encore avec la nature du corps dissous ; c'est pourquoi il estime qu'il est impossible de déterminer avec précision le p. rot. spéc. d'une substance par la méthode de Kanonnikof. — Ж., 1903, 35, 678-688. Kazan, Université. (*Corvisy.*)

A. Panormof, *Sur le pouvoir rotatoire spécifique de quelques albumines et de leurs dérivés.* Dans ses études sur les albumines, l'aut. a jusqu'ici déterminé le p. rot. de ces corps par la méthode de Kanonnikof. D'après les observations qu'il vient de faire sur cette méthode, il a jugé nécessaire de comparer les résultats qu'elle fournit à ceux que donne la détermination directe. Il a reconnu que les p. rot. vrais diffèrent toujours, pour les albumines et leurs dérivés, de ceux que donne la méthode de Kanonnikof; celle-ci donne toujours des valeurs un peu trop faibles. — Ж., 1903, 35, 688. Kazan, Université. (*Corvisy.*)

U. Grassi, *Sur la théorie de la polarisation galvanique et sur la conduction unipolaire.* Théories mathématiques pour lesquelles nous renvoyons à l'original. — *G.*, 1903, 33, [II], 291-296; 12/12 : [27/7]. (*Rossi.*)

G. Carrara et **A. Bringhenti**, *Sur les ions de l'eau oxygénée et sur leur potentiel de décharge.* Les aut. ont déterminé la force électromotrice de décomposition de l'eau oxygénée par la méthode de Nernst, et ils sont arrivés à la conclusion que dans la dissociation électrolytique de l'eau oxygénée, elle se comporte comme un acide faible, en donnant des cathions H et des anions O^2 ou O^2H. — *G.*, 1903, 33, [II], 362-371; 12/12 : [17/6]. Padoue, Inst. de chim. gén. de l'Univ. (*Rossi.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

Ed. Defacqz, *Sur les fluochlorures, les fluobromures, les fluoiodures des métaux alcalino-terreux.* Quand on chauffe entre 800° et 1400° un mél. de $MnFl^2$ et de chlorure, bromure ou iodure alcalino-terreux, il se forme du fluorure alcalino-terreux et du chlorure, bromure ou iodure manganeux, dont la quantité s'accroît au fur et à mesure que l'on augmente la quantité de fluorure manganeux. Les fluosels prendront naissance quand il n'y aura pas d'excès de sel halogéné alcalino-terreux; dans le cas contraire, avec un excès de chlorure, bromure ou iodure, il se formera des fluorures et non des fluochlorures, fluobromures ou fluoiodures. L'aut. décrit $BaF^2.BaCl^2$; il indique qu'il a pu préparer $BaF^2.BaBr^2$ et $BaF^2.BaI^2$. Ils sont dissociables par H^2O. — *C. r.*, 1904, 138, 197-199; [25/1*]. (*A. Granger.*)

A. Angeli, **F. Angelico** et **F. Scurti**, *Recherches sur quelques acides hydroxamiques.* Les aut. ont entrepris l'étude des ac. sulfohydroxamiques et de leurs dérivés, que l'on peut classer en quatre groupes représentés par les formules générales : $R.SO^2.AzH.OH$; $R.SO^2.AzR'.OH$; $R.SO^2.AzH.OR'$; $R.SO^2.AzR'.OR''$, dans lesquelles R est un radical de la série grasse ou aromatique, R' et R'' peuvent être aussi des radicaux acides.

Les composés du premier groupe se décomposent avec les alcalis suivant l'équation : $R.SO^2.AzH.OH + H^2O = R.SO^2H + AzH(OH)^2 = R.SO^2H + H^2O + AzOH$. Le résidu AzOH (nitroxyle) peut être fixé par un aldéhyde : $R.COH + AzOH = R.C(OH)AzOH$.

Avec les acides, ils se décomposent au contraire suivant l'équation : $R.SO^2.AzH.OH + H^2O = R.SO^2OH + AzH^2OH$.

Les composés du deuxième groupe se comportent vis-à-vis des alcalis d'une manière analogue. Les composés du troisième groupe, dans lesquels R' est un radical alcoolique, ne sont pas décomposés par les alcalis.

Les aut. ont étudié particulièrement les dérivés du naphtalène, analogues à ceux du benzène obtenus par Piloty et Kœnigs. *Partie expérimentale.* Par l'action de l'hydroxylamine sur l'ac. α-naphtalène-sulfonique, il se forme l'*acide α-naphtalène-sulfohydroxamique*, $C^{10}H^7(\alpha)SO^2.AzH.OH$, qui crist. dans l'eau en écailles incolores F. 153° avec décomp. Avec les alcalis en prés. d'aldéhyde

benzoïque, il donne l'ac. benzhydroxamique; en prés. de pipéronal l'ac. pipéronylhydroxamique. Dans ces réactions on observe une transposition moléculaire, c'est-à-dire il ne se forme pas l'ac. α-naphtalène-sulfinique, mais l'ac. β-naphtalène-sulfinique, F. 103°.

Avec l'anhydride acétique, l'ac. α-naphtalène-sulfohydroxamique donne un *dér. biacétylé*, $C^{10}H^7.SO^2.AzO(COCH^3)^2$, qui fond à 104°. Par l'action de l'ac. nitreux sur l'ac. α-naphtalène-sulfinique, on obtient l'*ac. dinaphtalène-α-sulfohydroxamique* $(C^{10}H^7(\alpha)SO^2)^2AzOH$, qui cristallise de l'alcool méthylique et fond à 102°; par l'action des alcalis, il se transforme dans son isomère, l'*acide dinaphtalène-β-sulfohydroxamique*, F. 115°.

Par l'action de l'ac. nitrique sur l'ac. dinaphtalène-α-sulfohydroxamique, on obtient la *trinaphtalène-sulfohydroxylamine*, $(C^{10}H^7SO^2)^3AzO$, qui noircit à 270-280° et fond ensuite en un liquide noir; elle se comporte avec les alcalis et les acides d'une manière analogue à la tribenzène-sulfohydroxylamine de KŒNIGS. — *G.*, 1903, 33, [II], 296-311; 12/12. Palerme, Lab. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

A. Barillé, *De l'action de l'acide carbonique sous pression sur les phosphates métalliques. Combinaison (carbonophosphates) ou dissolution.* CO^2 sous pression agissant sur les phosphates métalliques forme avec quelques-uns des combinaisons; avec d'autres, l'action chimique est nulle et, dans ce cas, CO^2 n'exerce qu'une action dissolvante. Les phosphates tribasiques de K, Na, AzH^4, Ca, Ba, Mg, rentrent dans le premier cas, formant ainsi des carbonophosphates. Ce sont des composés fort instables, qui n'ont pu être isolés de leurs dissolutions, mais donnent par décomposition un phosphate bibasique et un bicarbonate corresp. Seuls les phosphates dont les bases sont susceptibles de donner des bicarbonates peuvent fournir des carbonophosphates, ce qui explique pourquoi les phosphates de lithium et de strontium font exception. L'aut. représente les carbonophosphates provenant des phosphates tribasiques par la formule $(PO^4HM'^2)2CO^2.2CO^3HM'$. Les phosphates bibasiques appartenant aux mêmes métaux fournissent des carbonophosphates bibasiques, $(PO^4.HM'^2)^2.2CO^2$, qui, par dissociation, régénèrent le phosphate bibasique. La facile dissociation des carbonophosphates permet d'interpréter de nombreux phénomènes géologiques et physiologiques.

Les phosphates bibasiques et tribasiques dont les bases ne peuvent donner lieu à la formation de bicarbonate ne subissent aucune transformation; CO^2 dans ce cas n'exerce en présence de l'eau qu'une action dissolvante, moins marquée pour les phosphates tribasiques que pour les phosphates bibasiques. — *J. Pharm. Chim.*, 1904, 19, 14-20, [1/1]; 71-75, [15/1]; 140-145, [1/2]; 196-202, [15/2]. (*H. Leroux.*)

J. Dewar et **P. Curie**, *Examen des gaz occlus ou dégagés par le bromure de radium.* Un échantillon de bromure de radium pur et desséché, enfermé dans une ampoule vide communiquant avec un petit tube de GEISSLER, a dégagé du gaz, à raison de 1cc. par mois. On a reconnu au spectroscope H et de la vapeur de Hg. Cet échantillon a été resoumis encore une fois à l'action du vide, dans un appareil en quartz, et cette fois on l'a chauffé jusqu'à fusion. Les gaz, aspirés à la trompe à Hg, traversaient des tubes en U plongés dans l'air liquide qui retenaient la plus grande partie de l'émanation du radium et les gaz les moins volatils. On a trouvé Az dans les gaz radioactifs et lumineux recueillis; il y a eu du gaz absorbé dans le tube qui les renfermait; le verre a pris une teinte violet foncé. Le tube qui contenait le bromure de radium fondu, privé de gaz occlus, a été scellé pendant que l'on y faisait le vide. Examiné au bout de 20 jours, il laisse voir le spectre de l'hélium. — *C. r.*, 1904, 138, 190-192; [25/1*]. (*A. Granger.*)

G. Urbain et **H. Lacombe**, *Sur l'emploi du bismuth comme agent de séparation dans la série des terres rares.* Quand une série de sels isomorphes donne des eaux-mères incrist., la proportion de sels susceptibles de crist. retenue par les eaux-mères dépend de la masse des sels incristallisables par nature qui l'accompagnent. Réciproquement, lors de la cristall. d'une grande masse, il y a entraînement d'une proportion notable de sels incristallisables. En ajoutant, aux eaux-mères incristall. du traitement des terres rares, leur poids de nitrate magnésien de Bi, on entraîne le gadolinium dans la cristallisation de ce dernier. Cette opération est répétée jusqu'à ce que les terres sol. ne présentent plus le spectre électrique du gadolinium. Ce procédé convient pour l'élimination des terres gadoliniques, tant des terres yttriques que des terres du xénotime. Le fractionnement ultérieur des nitrates bismuthiques gadolinifères dans l'ordre où ils ont été obtenus permettra de séparer rigoureusement les terres cériques des terres yttriques. L'insolubilité des nitrates magnésiens des terres précédant le samarium dans la solut. de nitrate double bismuthique donne la latitude de séparer ces terres de la samarine. — *C. r.*, 1904, 138, 84-85; [11/1*]. (*A. Granger.*)

De Forcrand, *Sur les peroxydes de zinc.* L'aut. répond à une note publiée par M. KURILOFF et maintient ses conclusions. Il conclut en disant qu'il est impossible de conserver des illusions sur l'existence de corps définis tels que $Zn\ O^{1.45} + 0,64\ H^2O$ d'après KURILOFF ou $Zn\ O^{1.56}$ d'après R. HAAS. — *C. r.*, 1904, 138, 129-131; [18/1*]. Montpellier. (*A. Granger.*)

A. van Raalte, *La solubilité du sulfate de plomb dans une solution chlorhydrique de chlorure stanneux.* DE JONG (*Fr.*, 1902, 41, 596; *Rép.*, 1902) a constaté que le sulfate de plomb est soluble dans le chorure stanneux.

D'après les essais de l'aut., cette solubilité est uniquement due à la présence d'HCl libre. — *Fr.*, 1904, 43, 36-38; Janvier. Dordrecht, Lab. der Hoogere Burgerschool. (*Willenz.*)

A. Chassevant, *A propos de l'argent colloïdal.* L'aut. discute les résultats d'HANRIOT; pour lui, l'existence de l'ac. collargolique n'est pas démontrée et les réact. indiquées à propos de ce corps ne sont dues qu'aux propriétés spéciales de la molécule physique. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 6-11; 5/1*. (*A. Granger.*)

A. Chassevant, *Préparation et propriétés de l'argent colloïdal pur.* L'aut. a suivi la méthode de SCHNEIDER (*B.*, 1890, 25, 1281). En pptant le *sol* par addition d'alcool, on arrive à avoir de l'Ag colloïdal qui conserve ses propriétés de colloïde très longtemps, même en présence de sels cristalloïdes en excès. En appliquant ce procédé de purification lorsqu'on est obligé d'abandonner de l'Ag en milieux fortement impurs, on arrive à obtenir, après deux traitements, une solut. dont 100cc. renferment 0gr.,300 de matières séchées à 100° à 96,59 °/₀ de Ag. Cette solut. a toutes les propriétés des colloïdes. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 11-13; 5/1. (*A. Granger.*)

A. Chilesotti, *Sur la réduction électrolytique des solutions acides d'anhydride molybdique, et sur quelques composés du trichlorure de molybdène.* Mémoire déjà paru aux *Rendiconti della R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 22-26 et 67-73. — *G.*, 1903, 33, [II], 349-362; 12/12 : [12/8]. (*Rossi.*)

A. Miolati, *Sur l'acide phosphomolybdique jaune.* L'aut. avait étudié il y a déjà longtemps la conductibilité électrique et la basicité de l'ac. phosphomolybdique, lorsque MM. LEVI et SPELTA ont publié (*G.*, 1903, [I], 207; *Rép.*, 1903, 3, 341) leurs expériences dont les résultats ne s'accordent pas avec les siens. D'après ces derniers aut., une mol. d'ac phosphomolybdique est neutralisée par 27 mol. de NaOH en employant la phénolphtaléine, et seulement 5 mol. en employant le méthylorange comme indicateur. L'aut. a étudié un acide très pur, obtenu en décomposant le phosphomolybdate d'ammonium avec l'eau régale, crist. dans l'eau acidifiée par l'ac. nitrique, et séché par le papier à filtrer; son analyse donne des nombres correspondant à la formule H^3PO^4 $12 MoO^3 . 29 H^2O$. Il est neutralisé par 26 mol de NaOH en présence de phénolphtaléine ou de tournesol, ce qui démontre sa décomposition complète en ac. phosphorique et molybdique, le premier étant bibasique envers ces indicateurs; au contraire, le nombre donné par LEVI et SPELTA n'est pas explicable. L'aut. a trouvé aussi qu'il est impossible d'apprécier le virage du méthylorange dans la sol. jaune de l'ac. phosphomolybdique.

La conductibilité électrique du sel $Na^3PO^4 . 12 MoO^3$ est celle d'un sel neutre normal. En suivant par la méthode électrolytique la neutralisation graduelle de l'ac. phosphomolybdique par l'hydrate de sodium, on trouve un minimum de conductibilité lorsque l'on a ajouté 6 mol. d'hydrate pour une mol. d'acide, et ensuite une augmentation régulière jusqu'à 26 mol.; en poursuivant, la conductibilité augmente plus rapidement.

L'aut. explique ses résultats en admettant que l'ac. phosphomolybdique est hexabasique, ce qui est confirmé par la conductibilité et par les analogies avec d'autres acides complexes. — *G.*, 1903, 33, [II], 335-348; 12/12 : [12/8]. Turin. Lab. électrochim. du Musée ind. (*Rossi.*)

A. Bültemann, *Contribution à l'étude de la préparation électrolytique de sels trivalents de vanadium.* PICCINI a indiqué que les sels de vanadium penta et tétravalents se laissent ramener par réduction à l'état trivalent; les sels obtenus offrent des analogies avec les sels corresp. de Cr et de Fe. (*Z. f. anorg. Chemie*, 11, 106, et 19, 394.) L'aut. a cherché les conditions de cette réduction; les voici brièvement. L'anode est un fil de platine spiralé; la cathode, en plomb ou en platine, de 160cm² env.; vase poreux interposé; la cathode doit être nettoyée soigneusement avant chaque opération. *Préparation de l'alun de vanadium-ammonium* : $V^2(SO^4)^3.(AzH^4)^2SO^4. 24 H^2O$. On dissout du métavanadate d'ammonium dans H^2SO^4 conc. additionné de SO^2, soit 25gr. du 1er dans 31,4gr. H^2SO^4 et 200cc. sol. sat. à froid de SO^2, au b.-m. jusqu'à dissolution complète; on a ainsi une belle sol. bleue de sulfate tétravalent de vanadium. On chasse SO^2, on filtre, on électrolyse en agitant bien avec 8 a. et 0,05 a. par cm²; tout l'H est absorbé au pôle négatif; pour s'assurer de la fin de l'électrolyse, on titre une portion de la sol. au $KMnO^4$, puis on réduit avec SO^2 dont on chasse l'excès et on titre à nouveau; $KMnO^4$ oxyde toujours jusqu'à V^2O^5, SO^2 réduit à V^2O^4; s'il n'y a plus que V^2O^3 dans l'électrolyte, les volumes de $KMnO^4$ employés dans les deux titrages doivent être comme 2 : 1. A la fin de l'électrolyse, qui consomme 8-9 v., l'électrolyte a 80°; si on le laisse refroidir en flacon fermé, on a de beaux cristaux violets de l'alun susdit, stable mais oxydable en sol. Comme les aluns de Cr et de Al, il peut aussi crist. en cristaux rubis. — *Préparation de* $V(C^2O^4)^3.(AzH^4)^3. 3 H^2O$ et de $V(C^2O^4)^3. K^3. 3 H^2O$. — V^2O^5 préparé par chauffage au bain de sable de AzH^4VO^3 est dissous dans $H^2C^2O^4$, soit 12gr. V^2O^5 dans 24gr. $H^2C^2O^4$ et 90cc. eau. Après la réduction électrolytique comme ci-dessus, on ajoute à chaud 27gr. $(AzH^4)^2C^2O^4$ ou, pour le sel de K, une quantité équivalente de $K^2C^2O^4$; on évapore sous pression réduite et on cristallise. La sol. verte de l'oxalate double trivalent s'altère beaucoup plus vite que la sol. de sulfate correspondante.— *Préparation de* VCl^3 *et* VBr^3. On dissout 20gr. V^2O^5 dans HCl ou HBr conc., de manière à avoir un vol. de 100cc. et on électrolyse. La sol. cathodique réduite, soumise à un courant d'HCl au HBr à — 10°, donne des cristaux verts de $VX^3. 6 H^2O$. qui perdent très facilement x H^2O. *Nota-bene.* Dans toutes ces préparations, les sol. anodiques sont toujours constituées par une sol. diluée de l'acide du sel présent à la cathode, soit donc par des sol. d'H^2SO^4, d'$H^2C^2O^4$, d'HCl ou d'HBr. Dans le cas de HCl et HBr, on relie le vase poreux à une tour contenant de la chaux. — *Z. f. Electroch.*, 1904, 10, 141-143; 26/2, [10/2]. Dresde. Electrochemisches Lab. der techn. Hochschule. (*O. Dony.*)

Métallurgie

Léon Guillet, *Sur la constitution et les propriétés des aciers au silicium.* Les aciers dont tout le C est combiné tiennent de 0 à 5 °/₀ de Si; ceux dont le C n'est qu'en partie combiné renferment de 5 à 7 °/₀ de Si; enfin ceux dont tout le C est à l'état de graphite contiennent plus de 7 °/₀ de Si. Les aciers à moins de 7 °/₀ de Si sont les seuls laminables; ils offrent une grande résistance au choc, surtout après la trempe. Il semble y avoir dans le Fe deux solutions: l'une est probablement Fe — Si, l'autre Fe — Fe^2Si. — *C. r.*, 1903, 137, 1053-1054; [14/12 *]. (*A. Granger.*)

G. Chesneau, *Sur la composition des bronzes préhistoriques de la Charente.* — *C. r.*, 1903, 137, 653-656; [27/10*]. (*A. Granger.*)

G. Chesneau, *Etude microscopique des bronzes préhistoriques de la Charente.* Il semble ressortir de l'étude microscopique de deux bronzes d'époques différentes que l'on utilisait les haches venues de fonte au début de l'âge de bronze; plus tard, on soumit les pièces après démoulage à des recuits, combinés au martelage. — *C. r.*, 1903, 137, 930-932; [30/11*]. (*A. Granger.*)

ÉLECTROTECHNIQUE

E. Gerland, *Sur les nouveautés dans l'électrotechnique.* I. Eclairage électrique. II. Transformateurs. III. Isolateurs, conducteurs. etc. IV. Instruments de mesure. V. Chemins de fer électriques. VI. Accumulateurs et piles. VII. Télégraphie et téléphonie. — *Ch. Ztg.*, 1904, 24, 129-32; 10/2. (*Willenz*).

A. Hollard, *Influence de la nature physique de l'anode sur la constitution du peroxyde de plomb électrolytique. Application à l'analyse.* L'aut. recommande l'emploi d'une anode en Pt dépoli au jet de sable et non en Pt platiné. Avec le Pt en ce dernier état, on a des phénomènes de suroxydation très accusés; il faut une courbe pour le choix du facteur analytique, tandis que, dans le premier cas, le facteur est 0,853 dans les expériences citées dans le mém. — *C. r.*, 1904, 138, 142-144; [18/1*]. (*A. Granger.*)

André Brochet, *Electrolyse de l'acide chlorique et des chlorates.* L'électrolyse des chlorates de Ba, Na, Cu avec une anode en Cu montre que le Cu se dissout en quantité plus grande qu'il ne se dépose sur la cathode du voltamètre; une partie du métal passe en solut. sous forme de sel cuivreux. Le sel cuivreux se trouve oxydé avec formation de chlorure et d'hydrates de CuO, qui passe en solut. en milieu ac.: en même temps, il peut se former des sels basiques qui sont plus ou moins décomp. suivant que l'électrolyse se fait avec des chlorates alcalino-terreux ou le chlorate de Cu. — *C. r.*, 1904, 138, 201-203; [25/1*]. Paris, Ecole mun. de phys. et chim. (*A. Granger.*)

M. Bodenstein, *Une lampe à arc de mercure en verre de quartz.* La lampe construite par Haereus a la forme d'un H dont la branche médiane est un peu inclinée; c'est dans cette branche que, par un artifice simple, on produit un arc entre deux couches de mercure. La lampe donne une énergie lumineuse considérable: avec 2 a. et 100 v., la clarté d'un arc de charbon de 20 a. et 50 v.: au surplus l'arc brûle avec une grande constance. Cette lumière est extrêmement riche en rayons ultraviolets, pour lesquels le verre de quartz est, comme on sait, extrêmement perméable; au contact de la paroi de verre de quartz, ces rayons engendrent une quantité notable d'ozone; toutefois, après un certain temps de fonctionnement, la t. de la paroi s'élevant, l'ozone est détruit rapidement dès sa formation. Pour certaines recherches, la lampe présentera certainement beaucoup d'intérêt. — *Z. f. Electroch.*, 1904, 10, 123; 19/2. (*O. Dony.*)

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique théorique

V. Ipatief, *Transformations catalytiques isomériques.* Si l'on fait passer des vapeurs d'isopropyléthylène dans un tube de verre ou de cuivre chauffé au delà de 450° et contenant Al^2O^3, le carbure se transforme suivant une forte proport. en triméthyléthylène. Des vapeurs de triméthyléthylène passant sur Al^2O^3 à 450° se transforment partiellement en un autre carbure, dont on n'a pas encore établi la constitution. On a vu dans un art. précéd. que l'alcool isobutylique, passant sur Al^2O^3 chauffé, donne de l'isobutylène isomère; or, ce carbure peut se décomp. par la chaleur, mais il ne s'isomérise pas, même en présence de Al^2O^3. Le butylène formé par action de $ZnCl^2$ sur l'alc. isobutylique est un mélange de plusieurs isomères. $ZnCl^2$ agit donc autrement que Al^2O^3; l'aut. a reconnu que $ZnCl^2$, outre la décomp. en carbure éthylénique et en eau, provoque aussi la décomp. en aldéhyde et en H; moins la tempér. est élevée, plus il se forme de butylène et moins d'aldéhyde et de H. $ZnCl^2$ ne peut isomériser l'isobutylène en pseudobutylène. Dans l'action de $ZnCl^2$ sur l'alc. isobutylique, l'élimination de H^2O se fait de plusieurs façons; la réaction normale forme l'isobutylène; la réaction anormale selon l'équation $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH.CH^2OH = H^2O + CH^3.CH\!<\!\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}$ donnerait un carbure cyclique qui, sous l'influence de la chaleur et du catalyseur, s'isomériserait en $CH^3.CH{:}CH.CH^3$ et $CH^3.CH^2.CH{:}CH^2$.

Tous les déshydratants énergiques: $ZnCl^2$, SO^4H^2, P^2O^5, etc., donnent avec l'alc. isobutylique des butylènes isomères, probablement parce qu'ils peuvent enlever H^2O dans différentes directions, tandis que Al^2O^3, corps à peu près inerte, ne peut le faire que dans la direction la plus facile et aidé de la chaleur.

Le kaolin, vers 550°, décomp. l'alc. éthylique en éthylène et H^2O, l'alc. isobutylique en H^2O et isobutylène mélangé de 1/6 environ des deux autres butylènes. Le kaolin est un catalyseur provoquant des transformations isomériques. — Ж., 1903, 35, 592-603. Saint-Pétersbourg, Académie d'Artillerie. (*Corvisy.*)

V. Ipatief et V. Huhn, *Transformations catalytiques isomériques des hydrocarbures cycliques.* **Le triméthylène purifié et desséché**, passant lentement dans un tube de cuivre chauffé à 350-360° et

contenant du noir de platine ou Al^2O^3, est isomérisé en propylène; en l'absence de catalyseur, la proport. isomérisée à la même tempér. est insignifiante. Dans les mêmes conditions, le diméthyltriméthylène $(CH^3)^2C\langle{CH^2 \atop CH^2}$ est isomérisé en triméthyléthylène ${CH^3 \atop CH^3}\rangle C:CH.CH^3$. — Ж., **1903**, **35**, 603. Saint-Pétersbourg, Académie d'Artillerie. (*Corvisy.*)

V. Ipatief et **V. Léontovitch**, *Transformations catalytiques métamériques.* Les oxydes organiques α passant sur Al^2O^3 chauffé à 200-300° s'isomérisent en aldéhydes ou en cétones. L'oxyde d'éthylène ${CH^2 \atop CH^2}\rangle O$ forme l'aldéhyde $CH^3.CHO$; l'oxyde de propylène ${CH^3.CH \atop CH^2}\rangle O$ s'isomérise partie en ald. propionique $CH^3.CH^2.CHO$, partie en acétone $CH^3.CO.CH^3$; l'oxyde d'isobutylène ${(CH^3)^2C- \atop CH^2}\rangle O$ se transforme en ald. isobutyrique $(CH^3)^2CH.CHO$. De l'oxyde de triméthyléthylène $(CH^3)^2C - CH.CH^3$ (pont O), mélangé d'un peu d'oxyde de gem-méthyléthyléthylène ${CH^3 \atop C^2H^5}\rangle C — CH^2$ (pont O), passant sur Al^2O^3 chauffé à 250-260°, s'est transformé en méthylisopropylcétone $(CH^3)^2CH.CO.CH^3$ mélangée d'un peu d'ald. méthyléthylacétique ${CH^3 \atop C^2H^5}\rangle CH.CHO$. Passant dans un tube ne contenant pas de Al^2O^3, ces oxydes n'éprouvent une modification qu'à des temp. plus élevées, vers 500° au moins; mais l'isomérisation est faible et la décomp. considérable. — Ж., **1903**, **35**, 606. Saint-Pétersbourg, Académie d'Artillerie. (*Corvisy.*)

V. Ipatief, *Méthode nouvelle de préparation des hydrocarbures éthyléniques.* L'aut. étudie au p^t^ de vue quantitatif la décomp. des alcools par divers catalyseurs et à diverses tempér. En général, Al^2O^3 pure décompose les alcools en eau et carbure éthylénique dès 400°. L'alcool éthylique est ainsi décomp. en éthylène et eau; l'alc. propylique donne du propylène pur et de l'eau, vers 500°; c'est un mode de préparation du propylène à recommander. L'alc. isopropylique donne un gaz contenant 96 % de propylène et 4 % de H et de carbures saturés. — L'alc. isobutylique donne à 500° de l'isobutylène pur et homogène. L'alc. butylique normal vers 500° fournit un mélange de butylène normal et d'isobutylène. L'alcool amylique de fermentation a donné, non seulement le méthyléthyléthylène et l'isopropyléthylène, ce qui est naturel puisque l'alcool amylique de fermentation est un mélange d'alcool méthyléthyléthylique et d'isobutylcarbinol, mail il a fourni en outre le triméthyléthylène: ce dernier provient sans doute d'une transformation catalytique de l'isopropyléthylène. — Le diméthyléthylcarbinol se décomp. à partir de 380° et donne un mélange de triméthyléthylène et méthyléthyléthylène non symétrique.

En l'absence de Al^2O^3, les alcools exigent, en général, des températ. plus élevées pour se décomp., et les produits sont différents. — Ж., **1903**, **35**, 577-592. Saint-Pétersbourg, Académie d'Artillerie. (*Corvisy.*)

L. Mascarelli, *Action de l'acide nitrique sur l'acétylène.* Parmi les substances qui se forment par l'action de l'ac. nitrique de D = 1,52 sur l'acétylène, on avait trouvé une substance explosive F. 78°, et une substance liquide soluble dans l'éther. La première, lavée à l'eau et séchée rapid. dans le vide, a la composition $C^4H^2Az^6O^7$; elle se décompose facil. avec formation d'une autre substance $C^4H^2Az^4O^3$, et d'huile jaune dont la composition n'est pas encore déterminée. La substance liquide soluble dans l'éther bout à 112° sous 40^mm.^ de pression; elle correspond à la formule $C^4H^4Az^4O^6$; insol. dans les acides et les alcalis; sol. dans la potasse à chaud avec décomposition. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 319-324; 12/12 : [17/7]. Bologne, Lab. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

A.-E. Favorsky, *Sur les dérivés sodiques de l'acétylène.* Berthelot a découvert les dérivés sodiques de l'acétylène auxquels il attribue les form. C^2NaH et C^2Na^2. Selon de Forcrand et Moissan, le premier de ces comp. doit avoir une form. double, $C^2Na^2.C^2H^2$. — Selon Moissan, l'action de I sur la sol. benzénique de C^2NaH donne C^2Na^2 et C^2H^2 qui s'unit à I: il ne se formerait pas de NaI. Cette réact. ayant été répétée par Skosarevsky, sous la direction de l'aut., on a trouvé parmi les produits NaI et C^2HI^3, ce qui s'explique facilement par la form. de Berthelot, mais difficilement par celle de Moissan : $C^2HNa + I^2 = C^2HI + NaI$; $C^2HI + I^2 = C^2HI^3$. CO^2 liquide décomp. lentement le dérivé monosodique et donne avec un rend^t^ de 75 % de l'ac. acétylènemonocarbonique; avec la form. de Moissan, on ne pourrait avoir qu'un rend^t^ de 50 % $C^2Na^2.C^2H^2 = C^2Na^2 + C^2H^2$; $C^2Na^2 + CO^2 = NaC \vdots C.COONa$, tandis que celle de Berthelot donnerait $CH \vdots CNa + CO^2 = CH \vdots C.CO^2Na$.

Quant à la décomp. de ce dérivé en C^2H^2 et C^2Na^2, elle est analogue à celle des sels acides; elle est même réversible. — Ж., **1903**, **35**, 710. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

L. Bouveault et **G. Blanc**, *Préparation des alcools primaires au moyen des amides correspondantes.* L'amide est dissoute dans 3 fois son poids d'alcool absolu et la solut. est versée sur 6 at. de Na. La réact. est vive et il se dégage AzH^3. On termine au b.-m. On ajoute H^2O et fait passer un courant de vapeur qui entraîne l'alcool éthylique, puis l'alcool cherché et l'amine correspondante. On les sépare par agitation de la solut. éthérée avec HCl étendu. La réact. s'exprime : $R.CO.AzH^2 + 4Na + 4C^2H^5OH = R.CH^2OH + 4NaOC^2H^5 + AzH^3$. Le rendement n'est que de

25 à 30 %; il est inférieur à celui que donne la réduction des éthers. La cause en est probablement à une réact. secondaire amenant la saponification de l'amide à la suite de la formation d'eau : $R.COAzH^2 + 4H = R.CH^2.AzH^2 + H^2O$. Les aut. ont pu obtenir les alcools : hexylique normal, Eb. 156°, nonylique normal, Eb. 215°, phényléthylique, Eb. 212-215°, en partant des aldéhydes caproïque, pélargonique et phénylacétique. — *C. r.*, **1904**, **138**, 148-150; [18/1*]. Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

V. Grignard, *Nouveau procédé de synthèse d'alcools tertiaires au moyen des combinaisons organomagnésiennes.* L'aut. s'est proposé de partir des composés R.C(O)OMgX pour obtenir les composés $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OMgX\\OMgX\end{matrix}$, dont l'hydrolyse pourrait fournir une cétone R.CO.R'. Il n'a obtenu jusqu'ici que l'alcool tertiaire R.C(OH) : R'^2. Il a préparé ainsi : le diéthylisoamylcarbinol, Eb. 15^{mm} 83-86°, D_0 0,852, N_D 1,44092; l'isobutyldiisoamylcarbinol, Eb. 15^{mm} 126-129°, D_0 0,8498, N_D 1,44864; le phényldiéthylcarbinol, Eb. 11^{mm} 101-102°, D_0 1,0029, N_D 1,52672. — *C. r.*, **1904**, **138**, 152-154; [18/1*]. (*A. Granger.*)

Louis Henry, *Sur l'alcool isopropylique trichloré.* La réact. du choral anhydre sur le composé magnésien de l'iodure de CH^3 dans l'éther le fournit dans des conditions très avantageuses. C'est un corps solide, crist., F. 50-51°, Eb. 161°,8 à 773^{mm}. — *C. r.*, **1904**, **138**, 205-206; [25/1*]. (*A. Granger.*)

P. Carré, *Sur les éthers phosphoriques de la glycérine.* Le glycérophosphate de Pb, en suspension dans l'eau bouillie, est décomposé par H^2S. La liqueur renferme de l'ac. glycérophosphorique pur, après élimination de PbS et H^2S, que l'on ne peut concentrer à chaud dans le vide sans déc.; à la t. ordinaire, la conc. peut s'opérer dans le vide sulfurique. En suivant la conc., on voit que l'ac., dont la présence est prouvée par les titrages alcalimétriques, se transforme en diéther lorsqu'il a pour composition $2PO(OH)^2O.C^3H^5(OH)^2 + H^2O$. L'ac. glycérophosphorique est un liq. sirupeux qui n'a pu être amené à cristalliser; chauffé, il se décomp. partiellement. L'aut. n'a pu isoler le diéther. Le triéther est facile à isoler; il est insol. dans H^2O et l'alcool, les autres éthers sont solubles. — *C. r.*, **1904**, **138**, 47-49; [4/1*]. (*A. Granger.*)

G. Oddo, *Chloruration directe des éthers simples.* L'aut. annonce une étude systématique sur ce sujet. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 372; 12/12. Cagliari, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

A. Hinsberg, *Sur la structure de l'allylamine et de l'isoallylamine.* Gabriel et Hirsch ont attribué à l'isoallylamine la formule $CH^3.CH:CHAzH^2$. Pour en vérifier l'exactitude, l'aut. a préparé l'amide benzènesulfonique et constaté que ce corps ne décolore pas MnO^4K ni dans l'eau ni dans l'acétate d'éthyle; ce résultat indique l'absence d'une liaison éthylénique, de sorte que l'amine en question doit avoir une formule cyclique; elle ne peut être que la méthyldiméthylèneamine $\begin{matrix}CH^3.CH\\|\\CH^2\end{matrix}\!>\!AzH$.

Quant à l'allylamine, on pourrait lui attribuer l'une ou l'autre des formules (I) $CH^2:CH.CH^2.AzH^2$, (II) $CH^3.CH:CH.AzH^2$. Pour décider entre ces deux formules, l'aut. a transformé l'allylamine en l'amide de l'ac. benzènesulfonique et a traité ce produit par MnO^4K. Dans le cas de la form. (I), il doit se former de l'ac. formique et de l'ac. benzènesulfonamidoacétique; dans le cas de la form. (II), on aurait de l'ac. acétique et de l'ac. benzènesulfonamidoformique. Or, dans les produits de l'oxydation, outre certains composés neutres non encore étudiés, on a trouvé l'ac. formique et un acide crist., peu sol., F. 162-163°, contenant S et Az, qui doit être l'ac. benzènesulfonamidoacétique. L'allylamine aurait donc la form. (I). — Ж., **1903**, **35**, 559-561. Saint-Pétersbourg; Institut médical des femmes. (*Corvisy.*)

A. Hinsberg, *Détermination de la constitution des amines et autres dérivés de l'azote hydrogéné au moyen des permanganates.* Comme les amines et, en général, presque tous les dérivés de Az hydrogéné décolorent la sol. de MnO^4K à la façon des hydrocarbures non saturés, il est impossible pour ces corps de révéler à l'aide de MnO^4K la présence d'une liaison éthylénique. C'est ce que l'aut. a vérifié sur 51 de ces dérivés pris dans les groupes les plus différents; quelques-uns seulement ne décolorent pas immédiatement la sol. de MnO^4K au 1/100. Il a cherché à fixer Az en quelque sorte et à le soustraire à la réact. oxydante; pour cela, il fait réagir le chlorure de l'ac. benzènesulfonique sur les amines primaires ou secondaires et sur d'autres dérivés de Az hydrogéné, ce qui fournit des amides substitués de l'ac. benzènesulfonique. Ces corps sont aussi stables vis-à-vis de MnO^4K que le sont les hydrocarbures. L'aut. a vérifié sur un grand nombre d'exemples que de tels composés, qui ne renferment pas de liaison éthylénique, ne décolorent pas MnO^4K. Pour les amines non saturées, on n'a encore étudié que l'allylamine; son dérivé benzènesulfonique décolore rapidement MnO^4K.

Beaucoup d'amides substitués de l'ac. benzènesulfonique sont presque insol. dans l'eau : on les broie finement sous l'eau ou bien on ajoute un solvant inoxydable, et on étudie la réact. de MnO^4K. On peut prendre l'acétate d'éthyle qui dissout MnO^4K sans l'altérer et qui dissout aussi les amides de l'ac. benzènesulfonique. La méthode exige au plus $0^{gr},5$ d'amine. — Ж., **1903**, **35**, 623-630. Saint-Pétersbourg, Institut médical des femmes. (*Corvisy.*)

R.-E. Doran, *Caractère tautomérique des thiocyanates acylés. Note préliminaire.* Un thiocyanate acylé peut agir comme tel ou se comporter comme une thiocarbimide suivant la t.; toutefois, la nature de la base en présence de laquelle se fait la réaction influe sur la transformation tautomé-

rique. Lorsqu'on emploie l'aniline, les transformations se font suivant l'une ou l'autre des équations:

$$CH^3.CO.SCAz + 2C^6H^5AzH^2 = C^6H^5AzH.CO.CH^3 + C^6H^5AzH^2,HSCAz$$
$$CH^3.CO.SCAz + C^6H^5AzH^2 = CS(AzHC^6H^5).AzH.CO.CH^3$$

la première a lieu à la t. ordinaire, la seconde en chauffant. L'aut. a préparé ainsi de nouvelles thio-urées acétylées ainsi que d'autres connues. — *Proc.*, **1904**, **20**, 20 ; 13/2. (*Ed. Salles.*)

B.-N. Menschoutkine, *Sur les éthérates des composés halogénés du magnésium.* Les crist. obtenus par TISSIER et GRIGNARD dans la réact. de Mg et du bromure d'éthylène en sol. éthérée ne sont pas $MgBr^2$ anhydre, mais une comb. de $MgBr^2$ et d'éther. — Le *diéthérate* $MgBr^2.2(C^2H^5)^2O$ s'obtient par action de Mg sur $C^2H^4Br^2$ en sol. éthérée, ou, plus facilement, en ajoutant peu à peu Br à Mg en poudre recouvert d'éther sec ; la réact. est vive ; quand elle est terminée, il y a deux couches liquides, dont l'inférieure crist. par refroid. ; de la surface de chaque crist. qui grandit ou autour duquel s'en forment d'autres, il monte un courant de petites gouttelettes qui vont augmenter la couche supérieure ; c'est l'excès d'éther de la couche inférieure qui devient libre lorsque $MgBr^2.2(C^2H^5)^2O$ se forme et ne se mélange pas au reste de cette couche. Les crist. ne peuvent être conservés que sous leur sol. éth. et à une tempér. peu élevée. L'eau les décomp. avec bruissement et séparation d'éther ; la décomp. à l'air est rapide. Chauffé au b.-m., ou bien abandonné dans l'exsiccateur, le diéthérate perd rapid. une mol d'éther ; la seconde ne se dégage que lentement. La solubilité de $MgBr^2.2(C^2H^5)^2O$ dans l'éther augmente avec la températ. ; à 22°,8, les crist. fondent sous l'éther et il se forme deux couches, l'inférieure contenant environ 70,5 % de $MgBr^2.2(C^2H^5)^2O$, et la supérieure environ 6,5 % de diéthérate ; quand la t. s'élève, la richesse en diéthérate de la couche supér. augmente et celle de la couche inférieure diminue. A aucune t. les deux couches ne se mélangent ; au-dessus de 22°,8, l'inférieure est en état de sursaturation et cristallise par projection d'un petit cristal de diéthérate.

Le diéthérate $MgI^2.2(C^2H^5)^2O$ s'obtient à peu près comme le précéd., par action récipr. de Mg, de I et de l'éther ; la cristall. s'accompagne des mêmes particularités. Les crist. sont décomp. par l'eau ; à l'air, ils sont encore moins stables que ceux de $MgBr^2.(C^2H^5)^2O$. Leur solubilité dans l'éther croît plus vite avec la températ. ; on obtient encore deux couches liquides, mais à 38°,5 elles se mélangent en toutes proport. ; les crist. fondent sous l'éther à 23°,6 ; on ne peut pas refroidir beaucoup au-dessous de cette températ. sans faire cesser la sursaturation. Tandis qu'on ne peut pas déterminer le pt de f. de $MgBr^2.2(C^2H^5)^2O$, qui se décomp. avant de fondre, on a pu construire pour $MgI^2.2(C^2H^5)^2O$ la courbe de fusion depuis 23°,6, F. du diéthérate sous l'éther, jusqu'à 51°,6, F. du diéthérate seul. — Ж., **1903**, **35**, 610-623. Saint-Pétersbourg, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

F.-S. Kipping, *Dérivés organiques du silicium. Préparation de chlorures de silicium alkylés.* Le tétrachlorure de silicium agit fortement sur une sol. éthérée d'iodure de silicium-éthyle, donnant du trichlorure de silicium-éthyle, du bichlorure de silicium-diéthyle, du chlorure de silicium-triéthyle et du silicium-tétraéthyle. Le même corps agit sur le bromure de magnésium, éthyle ; on obtient, quand les corps sont en prop. mol., les dérivés di- et triéthylés, mais principalement le trichlorure de silicium-éthyle.

Le trichlorure de silicium-éthyle produit, par son action sur une sol. éthérée de bromure de magnésium-phényle, du bichlorure de silicium-phényléthyle, que l'eau décompose en une huile, probablement la silicocétone $SiC^2H^5C^6H^4O$. En chauffant le bichlorure de silicium-phényléthyle avec une sol. éthérée de bromure de magnésium-propyle, on obtient le chlorure de silicium-phényléthylpropyle.

L'aut., avec M CAVEN, poursuit des expériences analogues avec le phosphore. — *Proc.*, **1904**, **20**, 15-16 ; 30/1. (*Ed. Salles.*)

Béhal et Sommelet, *Sur une méthode de synthèse des aldéhydes.* Les aldéhydes R^2:CH.CHO et R(R')CH.CHO peuvent être obtenus en décomposant par l'ac. oxalique sec des éthers-oxydes d'α-glycols $R^2.COH.CH^2OX$ ou $R(R').COH.CH^2OX$. Il se produit H^2O, $C^2O^4X^2$ et l'aldéhyde cherché. Les aldéhydes R^2:CH.CHO s'obtiennent en partant des éthers-oxydes $R^2:COH.CH^2.C^2H^5$, préparés en faisant agir sur l'éthoxyacétate d'éthyle les dérivés organo-magnésiens. Le rendement est d'environ 60 % du rendement théorique. Les aut. ont préparé les diéthyl, propyl, isobutyl, isoamyl, phénylacétaldéhydes. Pour obtenir les aldéhydes R(R')CH.CHO, on a employé le procédé cité plus haut, en l'appliquant aux éthers-oxydes $R(R')COH.CH^2OC^2H^5$ résultant de l'action des dérivés organomagnésiens sur les cétones $R.CO.CH^2OC^2H^5$. On a obtenu ainsi les éthoxy:butanone, pentanone, méthylhexanone, ω-acétophénone ; éthoxy-1:éthylpentanol, propyl-2-méthyl-hexanol, méthyl-2-octanol-2, méthyl-2-nonanol ; éthylpropyl et propyl-isoamyl acétaldéhydes, méthyl-2-octanal et nonanal. — *C. r.*, **1904**, **138**, 89-92 ; [11/1*]. Paris, Ecole de Pharmacie. (*A. Granger.*)

H. Henriet, *Sur la présence de l'aldéhyde formique dans l'air atmosphérique.* Les eaux météoriques provenant des brouillards sont conc. au b.-m. De neutres, elles deviennent ac. ; elles déposent $CaSO^4$. Le liquide est distillé ; il renferme de l'ac. formique et un aldéhyde, que l'on a caractérisé comme aldéhyde formique en employant les réact. de LEBBIN, de FARNSTEINER et en constatant la formation de HCAz aux dépens de l'aldéhyde. — *C. r.*, **1904**, **138**, 203-205 ; [25/1*]. (*A. Granger.*)

H.-R. Le Sueur, *Action de la chaleur sur les acides α-hydroxy-carboxyliques. Note préliminaire.* En chauffant l'ac. α-hydroxystéarique, on obtient l'aldéhyde $C^{16}H^{33}.CHO$, qui crist. en aig. dans le pétrole, F. 36° ; il crist. dans l'alcool en aig contenant 1 mol de solvant ; son F est 52°. Il forme un composé crist. avec le bisulfite de soude : son oxime et la semicarbazone ont respectivement pour F. 89°,5 et 107-108°. L'acide $C^{16}H^{33}.CO^2H$ s'obtient par l'action du permanganate de potassium sur l'aldéhyde ; F. 60-61°. — *Proc.*, **1904**, **20**, 14 ; 30/1. (*Ed. Salles.*)

R.-S. Morell et **E.-K. Hanson**, *Résolution de l'acide αβ-dihydroxybutyrique en ses composants optiquement actifs*. Le sel de quinidine est le seul qui permette le dédoublement en composants actifs; le sel gauche est à peine sol. dans l'eau, et l'ac. corresp. a été préparé. L'acide a le même F. que l'ac. racémique. Les sels de baryum droits et gauches ont été préparés; le pouvoir rotatoire du second est plus grand que celui de l'acide libre. — *Proc.*, 1904, 20, 20-21; 13/2. (*Ed. Salles.*)

Marcel Desfontaines, *Sur les acides β-méthyladipiques α-substitués*. En partant de l'éther anhydre, traité par Na en fil en présence des iodures camphocarboniques de méthyle ou d'allyle, on a du premier coup un éther fermé pur. L'aut. a préparé les diméthyl-αβ-cyclopentanone-carbonates de méthyle (D^{0} = 1,065 et Eb. $15^{mm.}$ 105-106°) et d'éthyle (D^{0} = 1,030 et Eb. $15^{mm.}$ 112-115°), les β-méthyl-α-allyl-cyclopentanone-carbonates de méthyle (Eb. $15^{mm.}$ 114-115°) et d'éthyle (Eb. $18^{mm.}$ 139-141°). En battant du Na fondu dans le toluène, on a une poussière que, après décantation du toluène, l'on fait réagir sur le mél. d'éther de Dieckmann et d'iodure alcoolique. L'aut. a obtenu les β-méthyl-α-éthyl-cyclopentanone-carbonates de méthyle (D^{0} = 1,073 et Eb. $15^{mm.}$ 108-110°) et d'éthyle (Eb. $18^{mm.}$ 119-120°), β-méthyl-α-propyl-cyclopentanone-carbonates de méthyle (Eb. $22^{mm.}$ 138-140°) et d'éthyle (Eb. $17^{mm.}$ 136-137°), β-méthyl-α-isobutyl-cyclopentanone-carbonate d'éthyle (Eb. $18^{mm.}$ 188-190°). Ces éthers, traités par KOH alcoolique en excès, fournissent les ac. adipiques correspondants. — *C. r.*, 1904, 138, 209-211; [25/1*]. (*A. Granger.*)

L. Kobosef, *Combinaisons de quelques sels des acides trichloracétique et tribromacétique avec les aldéhydes et les cétones*. L'aut. a obtenu des comp. solides, souvent crist., formés par l'union des sels des ac. trichloracétique et tribromacétique avec certains aldéhydes ou cétones, tels sont: $(CCl^3CO^2)^2HK.2(CH^3)^2CO$, comp. de trichloracétate acide de K et de 2 mol. d'acétone; longues aiguilles, F. 39°; $(CCl^3CO^2)^2HK.(CH^3)^2CO$, ne contenant qu'une mol. d'acétone, crist. F. 56°; $(CCl^3CO^2)K.(CH^3)^2CO$, formé de trichloracétate neutre de K et d'une mol. d'acétone, crist. qui se décomp. sans fondre; $[(CCl^3CO^2)^2HAzH^4]^4.(CH^3)^2CO$ et $[(CCl^3CO^2)^2HAzH^4]^2.(CH^3)^2CO$, crist. qui s'effleurissent lentement à l'air; $(CCl^3CO^2)^2HK.CH^3CO.C^2H^5$, comp. de trichloracétate acide de K et de méthyléthylcétone, crist. F. 55°; $(CCl^3CO^2)HK.CH^3COC(CH^3)^3$, formé avec la pinacoline, aiguilles soyeuses, F. 84°; $(CBr^3CO^2)K.CH^3COC(CH^3)^3$, comp. de bromacétate neutre de K et de pinacoline; poudre blanche; $(CCl^3CO^2)HK.CH^3COCH^2COCH^3$, formé avec l'acétylacétone, tables rhombiques, F. 52°; $(CCl^3CO^2)^2HK.C^6H^5COCH^3$, formé avec l'acétophénone, crist., F. 66°; $(CCl^3CO^2)^2HK.C^6H^5COH$, formé avec l'aldéhyde benzoïque, F. 35°; $(CBr^3CO^2)^2HK.C^6H^5COH$, F. 88°,5; $(CCl^3CO^2)^2HK.[C^6H^4(OH)COH]^2$, comp. de trichloracétate acide de K et de 2 mol. d'ald. salicylique, crist., F. 38°.

On n'a pas obtenu de comp. de $(CCl^3CO^2)^2HK$ avec la méthylpropylcétone, la diéthylcétone, les ald. acétique, valérique et cinnamique. — Ж., 1903, 35, 652-667. Kief, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

F.-V. Vasmous, *Action du cyanure d'ammonium sur les cétones de la série grasse*. Les cétones de la série grasse réagissent avec AzH^4CAz et forment des aminonitriles selon l'éq.

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CO + AzH^4CAz = \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C(AzH^2).CAz + H^2O.$$

Les meilleures conditions consistent à chauffer à 60-70°, pendant 2h., la cétone avec AzH^4CAz sec ou en sol. alcoolique. Le produit de la réact. est additionné de HCl aq. et épuisé à l'éther qui ne dissout pas les chlorhydrates d'aminonitriles; la liq. aq. est ensuite alcalinisée par AzH^3 et les aminonitriles sont enlevés par l'éther; cette sol. éthérée, traitée par un courant de HCl, laisse déposer les chlorhydrates d'aminonitriles. — Ces chlorhydrates forment, en général, des crist. incolores sol. dans l'eau et dans l'alcool; ils sont insol. dans l'éther, l'éther de pétrole, le chloroforme, l'acétone, le benzène, CS^2; en fondant ils se décomp.; ils sont formés d'une mol. d'aminonitrile et d'une mol. de HCl; leur réact. au tournesol est acide. Les aminonitriles libres ont des réact. alcalines. Par ébull. avec HCl, ils se transforment en les aminoacides corresp.; par HCl fumant, à la températ. ord., ils donnent les amides des aminoacides. — On a préparé un certain nombre d'aminonitriles ainsi que les aminoacides corresp.; ces derniers se subliment sans fondre, ils sont assez sol. dans l'eau, excepté l'ac. α-aminométhylhexylacétique, qui l'est peu. — Ж., 1903, 35, 2e p., 120. C. R. des séances de la Soc. des naturalistes russes. (*Corvisy.*)

A. Seyewetz et **Gibello**, *Synthèse de sucres à partir du trioxyméthylène et du sulfite de soude*. En chauffant à l'éb. une solut. de Na^2SO^3 à 10 % avec le 1/20 du poids du sel de trioxyméthylène, on a obtenu l'osazone avec le meilleur rendement. On a pu extraire de l'osazone brute de la formosazone. Le résidu du traitement indiqué par Fischer pour isoler l'α-acrosazone (traitement qui n'a pas permis de reconnaître ce corps, mais bien la formosazone) a été épuisé par bzn. bouillant. On a pu extraire de ce mélange de la glycérazone. Le résidu insol. dans le bzn. renferme des corps que l'on n'a pu caractériser. — *C. r.*, 1904, 138, 150-152; [18/1*]. (*A. Granger.*)

L. Maquenne, **A. Fernbach** et **J. Wolff**, *Rétrogradation et coagulation de l'amidon*. Dans le cas de la fécule de pommes de terre, il est indispensable d'opérer aussi vite que possible pour avoir un produit totalement saccharifiable. En appliquant cette méthode à l'examen du coagulum formé sous l'influence de l'amylo-coagulase, on reconnaît que la formation de l'amylo-cellulose est plus rapide que dans la rétrogradation spontanée. La proportion s'accroît sensiblement lorsque le coagulum est abandonné à lui-même; elle peut atteindre la moitié du coagulum total. L'empois coagulé par l'amylo-coagulase est donc, comme l'amidon rétrogradé, un mél. complexe qui n'est plus que partiellement saccharifiable. La coagulation diastasique se rapproche de la *rétrogradation*

par la nature des produits résultants; elle s'en écarte par la rapidité avec laquelle elle se produit. — *C. r.*, 1904, 138, 49-51; [4/1*]. Paris, Muséum d'hist. naturelle. (*A. Granger.*)

L. Maquenne, *Sur la formation et la saccharification de l'amidon rétrogradé*. Des expériences faites par l'aut., on peut conclure que l'amylo-cellulose n'est pas un principe unique; c'est un mél. de produits divers de condensation différente, ayant comme caractère commun de ne pas être colorables par I et d'offrir une résistance variable à l'action dissolvante de l'amylase. — *C. r.*, 1904, 138, 213-214; [25/1*]. Paris, Muséum d'hist. nat. (*A. Granger.*)

J.-B. Cohen et **J. Miller**, *Influence de la substitution dans le noyau sur la vitesse d'oxydation de la chaîne latérale. I. Oxydation des mono et dichlorotoluènes.* De ces expériences, où l'oxydation est produite par l'ac. azotique, il résulte que les composés *méta* retardent l'oxydation, les *para* la facilitent et les *ortho* occupent une position intermédiaire. Le *m*-chlorotoluène et le 3:5-dichlorotoluène sont les moins attaqués, tandis que le *p*-chlorotoluène et les dichlorotoluènes 2:4 et 3:4 sont oxydés très rapidement. — *Proc.*, 1904, 20, 11; 30/1. (*Ed. Salles.*)

V.-S. Goulévitch, *Sur la réaction entre l'aluminium, le chlorure mercurique et le benzène.* La réact. entre Al, $HgCl^2$ et le benzène est très tumultueuse, surtout si l'on ne prend que peu de benzène; il se forme Hg métallique et un liq. rouge brun, lourd, qu'on sépare et qu'on filtre. Ce liq. refroidi ou abandonné en présence de SO^4H^2 dépose des lamelles jaune orange, de comp. C^6H^6. $AlCl^3$.HgCl. Ces crist., de même que la sol. rouge brun, réagissent énergiquement et avec dégagement de chaleur sur l'eau, l'alcool, le chloroforme; il se dépose Hg et HgCl. Les crist. se décomp. à l'air, perdant HCl et C^6H^6. D'autres carbures aromatiques peuvent remplacer le benzène dans la réact. précédente. — Ж., 1903, 35, 2e p., p. 122. C. R. des séances de la Soc. des naturalistes russes. (*Corvisy.*)

G. Errera et **R. Maltese**, *Dérivés du métaxylène*. En traitant le m-xylène par l'ac. nitrique (D=1,48) à froid, il se forme un mélange de deux dérivés dinitrés, que l'on peut séparer par crist. fractionnée dans l'alcool. L'un de ces dérivés, qui crist. en aig. F. 93°, est le *4:6-dinitro-m-xylène;* l'autre, qui forme des écailles F. 82°, est le *2:4-dinitro-m-xylène.* Le premier de ces deux dérivés dinitrés donne, par oxydation avec l'ac. nitrique en tubes scellés, l'*acide 4:6-dinitro-m-toluique*, qui crist. du benzène en écailles jaunâtres F. 171°-171°,5, sol. dans l'alcool, peu sol. dans l'eau, presque insol. dans l'éther de pétrole. Son *éther éthylique*, qui se forme par l'action de HCl gazeux sur la sol. de l'ac. dans l'alcool absolu, fond à 61°-62°, et se sépare de l'alcool méthylique en prismes monocliniques. En soumettant à la nitration la m-xylidine assymétrique et traitant le produit de la réaction par la méthode de BAUMANN et SCHOTTEN, on obtient le *4-benzoylamino-6-nitro-m-xylène*, qui crist. de l'alcool en aig. sétacées F. 200°, insol. dans l'eau et dans l'éther de pétrole, sol. dans l'alcool, le benzène et le xylène à chaud. Les eaux-mères de la nitration fournissent le *4-benzoylamino-2-nitro-m-xylène*, qui crist. en aig. F. 236°, peu sol. dans l'alcool. En chauffant le 4-amino-6-nitro-m-xylène avec l'anhydride acétique, on obt. un *dérivé monoacétylé* $C^6H^2(CH^3)^2AzO^2AzH.C^2H^3O$ qui se sépare de l'alcool en cristaux monocliniques F. 159°, et un *dér. biacétylé* $C^6H^2(CH^3)^2(AzO^2)Az(C^2H^3O)^2$ qui crist. en formes tricliniques F. 115°. Ces composés donnent, par oxydation avec le permanganate de potassium, l'*ac. 4-acétylamino-6-nitro-isophtalique*, qui crist. de l'ac. acétique en aig. F. 264° avec décomposition, et qui saponifié donne l'*ac. 4-amino-6-nitro-isophtalique.* Les aut. ont préparé le *sel de plomb* et l'*éther méthylique* de cet acide, et ils ont obtenu aussi comme produit secondaire de sa préparation l'*éther méthylique de l'acide 4-6-amino-nitro-m-toluique*, qui forme des cristaux rougeâtres F. 128°. — *G.*, 1903, 33, [II], 277-290; 12/12: [27/7]. Messine, Lab. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Eug. Bamberger et **Rud. Hübner**, *Sur les trois nitronitrosobenzènes isomères de position.* (*Extrait de la thèse de* HÜBNER, *Zurich*, 1902.) Les aut. ont préparé les trois nitronitrosobenzènes par oxydation des nitranilines correspond. au moyen de l'ac. monopersulfurique; puis ils en ont étudié de nombreux dérivés. Le mémoire est divisé en les deux chapitres suivants: I° *Les trois nitronitrosobenzènes*, où se trouvent détaillés les modes d'oxydation des 3 nitranilines, et II° *Quelques réactions de l'o-nitronitrosobenzène et de l'o-nitronitrosotoluène.* Dans cette seconde partie, les aut. décrivent: 1° *l'act. de la KOH alcool. sur l'o-nitronitrosobzn.* Lorsqu'on verse sur ce dernier corps une sol. à 12 % de KOH dans l'alcool méthylique, on obt. une sol. d'un violet foncé, peut-être grâce à la formation d'un sel nitronique. Au bout d'une semaine de repos, on laisse évaporer spontanément. 15 gr. d'o-nitronitrosobzn. ont ainsi fourni: 2,35 gr. de *o-o'-dinitroazoxybzn.* $(AzO^2.C^6H^4)^2Az^2O$, crist. en aig. j. F. 175°-175°,5, fac. sol. dans chlf., acétone, bzn. ch.; 8,22 gr. de *o-o'-nitrooxyazoxybenzène*, $AzO^2.C^6H^4.Az^2O.C^6H^4.OH$, qui crist. dans la ligroïne en aig. j., F. 91°-92°, fac. sol. dans les solv. ordin.; enfin 0,2 gr. d'une huile j. neutre et 0,1 gr. de paillettes j., F. 184°-185°, de l'ac. nitreux et de l'o-nitrophénol; 2° *L'action de l'eau sur l'o-nitronitrosobenzène;* 3° *L'oxydation de l'o-nitronitrosobenzène* au moyen de AzO^3H (D=1,26). Par chauffage d'une 1/2 h. avec cet ac. à 90°-95°, il se forme environ 90 % d'o-dinitrobenzène, $C^6H^4(AzO^2)^2$ et de petites quantités de produits acides. 4° On obt. facilem. des *o-nitroazo-dérivés* par *condensation des o-nitronitroso-dérivés avec les amines aromatiques.* Ainsi l'*o-nitroazobenzène*, $AzO^2.C^6H^4.Az:Az.C^6H^5$ crist. dans l'alc. en prismes r. orangé, F. 70°,5-71°; il est entraînable à la vapeur, facilement soluble dans bzn., chlf., ac. acétique et dans l'alc. et la ligr. ch. — L'*o-nitrophényl-o-azotoluène*, $(AzO^2)C^6H^4.Az:Az.C^6H^4(CH^3)^2$, crist. égalem. dans l'alc. en aig. r. orangé, F. 88°. — L'*o-nitrophénylazo-p-chlorobenzène*, $(AzO^2)C^6H^4.Az:Az.C^6H^4.Cl[^4]$, est en paillettes r. orangé avec reflets verts, F. 145°-146°; fac. sol. éth., acétone, peu sol. dans l'alc. — L'*o-nitrophénylazo-2:4-dichlorobenzène*, $(AzO^2)C^6H^4.Az:Az.C^6H^3Cl^2$, crist. dans l'alc. en aig. F. 155°,5. Le dérivé *trichloré* corresp. est en paillettes j., F. 143°. L'*o-nitro-phénylazo-p-bromobenzène*, $(AzO^2)C^6H^4.Az:Az.C^6H^4Br[^4]$, est en paill. r. brique à refl. mordorés, F. 152°,5,

fac. sol. dans l'acétone, le chlf. et le bzn. ch. — Par oxydation de la m-nitro-p.-toluidine $(CH^3)C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)$ au moyen de l'ac. monopersulfurique, on obt. le *4-méthyl-1-nitroso-2-nitrobenzène* $(CH^3.C^6H^3(AzO)(AzO^2)$ crist. dans l'alc. en aig. j. F. 145°-145°,5. Par condensat. avec l'aniline en sol. acét. il se forme le 2-nitro-4-méthylazobenzène, $(CH^3)C^6H^3(AzO^2).Az:Az.C^6H^5$, aig. r. ponceau, F. 71°-71°,5, fac. sol. dans les dissolv. organ. ordin. — *B.*, **1903**, **36**, 3803-3822; [5/11]. Polytechnikum, Zürich. (*G. Laloue.*)

Eug. Bamberger et **Rud. Hübner**, *Réduction des composés o-nitroazoïques.* (*Extrait de la thèse de* Hübner*; Zürich, 1902.*) Lorsqu'on réduit ces composés par le sulfite de soude aqueux, ils se transforment principalement en *azimidoxydes.* Il est probable que, dans cette réaction, il y a format. intermédiaire de dérivés o-nitrosoazoïques, qui subissent ensuite une transposition spontanée :

$$C_6H_4\begin{cases}Az=Az.C^6H^5\\AzO^2\end{cases} \rightarrow \left(C_6H_4\begin{cases}Az=Az.C^6H^5\\AzO\end{cases}\right) \rightarrow C_6H_4\begin{cases}Az\diagdown\\AzO\diagup\end{cases}Az.C^6H^5$$

Si ensuite on continue la réduct. des azimidoxydes par trait. au chlorure de Sn et HCl, ils se transf. presque quantitativement en arylazimidobenzènes, par exemple : $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Az\\|\\Az\end{matrix}\right\rangle Az.C^6H^5$. Zincke (*B.*, **19**, 1457) a décrit des diazohydrures qui ont une form. de structure tout à fait analogue. — *B.*, **1903**, **36**, 3822-3827; [5/11]. Polytechnikum Zürich. (*G. Laloue.*)

Eug Bamberger et **Rud. Hübner**, *Oyxdation de la p-phénylène-diamine.* Cette dernière, $C^6H^4(AzH^2)^2$, soumise à l'act. du réactif de Caro, fournit comme prod. principal de la réact. de la *p-nitraniline*, $AzO^2.C^6H^4.AzH^2$; une petite partie subit une oxydat. plus avancée pour donner, si l'on opère en solut aq., le *p-p'-dinitroazoxybenzène* et le *p-dinitrobenzène ;* si l'on opère en solut. dans l'éth. uniquement, le dernier de ces deux composés. Pour arriver à la p-nitraniline, les aut. ont montré qu'il y avait format. interméd. de p-nitrosoaniline. — *B.*, **1903**, **36**, 3827-3831; [5/11]. Polytech. Zürich. (*G. Laloue.*)

Eug. Bamberger et **Johannes Frei**, *Sur des tétroazodérivés « mixtes ».* Les aut. ont constaté que certaines comb. diazoïques polyhalogénées se combinent avec le *nitroéthane* dans la proport. de 2 à 1. Avec le o-o-p-trichlorodiazobenzène, ils ont ainsi obtenu, à côté de la nitroacétaldéhyde-trichlorophénylhydrazone déjà connue, le *bistrichlorophénylazonitroéthane*, $AzO^2.C(CH^3)(.Az:Az.C^6H^2Cl^3)^2$, crist. dans l'acétone en aig. j. fondant à 97°,5 avec décomposit., fac. sol. dans bzn., l'acétone ch. et l'éth. ch., insol. dans les alcalis. Le *dérivé tribromé* corresp. a pour F. 98°. — La *nitroacétaldéhyde-o-o-p-tribromophénylhydrazone*, $AzO^2.C(CH^3):Az.AzH.C^6H^2Br^3$, crist. dans l'alc. en paillettes j., F. 116°-117°; elle se dissout dans les alcalis dilués. — *B.*, **1903**, **36**, 3833-3835; [5/11]. Polytechnikum, Zürich. (*G. Laloue.*)

H. Euler, *Sur les éthers diazoïques.* Réponse à Hantzsch (voy. *B.*, 36, 3097) au sujet des prod. de saponificat. des diazo-éthers. L'aut. a tranché jadis expérimentalem. la question de savoir si le liq. alcalin obtenu par saponificat. des diazo-éthers peut être copulé ou non avec le β-naphtol selon la façon propre aux diazotates normaux (voy. Euler, *B.*, 36, 2503). Cette question est maintenant résolue affirmativem. et Hanthsch l'admet, contrairement à ce qu'il avait pensé tout d'abord (voyez *A.*, **325**, 245). Pour ce qui concerne l'explication théorique de ce fait, il ne semble pas que la manière de voir de Hantzsch doive être prise en considération, ainsi que le montre le mémoire ci-dessous. — *B.*, **1903**, **36**, 3835-3837; [5/11]. Högskola, Stockholm. (*G. Laloue.*)

H. Euler, *Bases d'anilines et éth. de nitrites en solution alcaline.* Hantzsch a cherché à expliquer la copulation dont il est quest. dans la note précédente en admettant qu'il y a scission des éth. diazoïques en amine et éth. nitreux, selon $Ar.Az:Az.OCH^3 + H^2O = Ar.AzH^2 + AzO.OCH^3$. Cette hypothèse n'est pas vérifiée; en effet, lorsqu'on agite pendant 1h. des solut. d'aniline ou de p-bromaniline dans de la NaOH 1/1 norm. ou 1/5 norm. avec du méthylnitrite ou de l'isoamylnitrite, puis que l'on épuise à l'éth., le liq. alcalin qui reste ne peut être copulé avec une solution de β-naphtol. — *B.*, **1903**, **36**, 3837-3840; [5/11]. Högskola, Stockholm. (*G. Laloue.*)

J.-H.-C. Winston, *Action des alcools sur les chlorures de tétrazonium dérivés de la benzidine et de l'orthotolidine.* Le chlorure de ditolyltétrazonium, quand il est décomposé avec l'alcool méthylique, donne comme seul produit le diméthoxy-m-ditolyle. Quand le même composé de tétrazonium est décomposé avec l'alcool éthylique, les produits de la réaction sont le m-ditolyle et le diéthoxy-m-ditolyle, produits en quantités à peu près égales. Avec l'alcool propylique normal, le seul produit isolé fut le m-ditolyle.

Quand le même composé est traité par une sol. de méthylate de sodium dans l'alcool méthylique, la réaction a lieu comme avec l'alcool propylique. Cette réaction a lieu quand on opère avec chacun des alcools en présence d'hydrate de sodium ou de poudre de zinc.

Si on traite le chlorure de diphényltétrazonium par l'alcool méthylique, on obtient le diméthoxydiphényle en même temps que des traces de diphényle. Avec l'alcool éthylique, on obtient seulement le diphényle; avec l'alcool propylique normal, on obtient également le diphényle ; le méthylate de sodium en sol. dans l'alcool méthylique donne seulement le diphényle ; avec les alcools méthylique, éthylique et propylique en présence de soude ou de poudre de zinc, on obtient le diphényle. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 2, 119-142; Février. (*E. Theulier.*)

E. Wedekind, *Sur les iodures d'éthylallylméthylphénylammonium* (*14e communication sur l'atome d'Az pentavalent.*) Ce mémoire fait suite à celui paru dans les *B.*, 36, 1163. L'aut. y étudie l'allylaniline et ses dérivés. — *B.*, 1903, 36, 3791-3796; [Octobre 1903]. Chem. Lab. Univ. Tübingen. (*G. Laloue.*)

E. Wedekind, *Sur la préparation de bases ammoniums quaternaires bibasiques; sur l'iodure d'éthylène-dikairolinium.* (*15e communicat. sur l'atome d'Az pentavalent.*) — *B.*, 1903, 36, 3796-3801; [Octobre 1903]. Chem. Lab. Univ. Tübingen. (*G. Laloue.*)

H.-O. Jones, *Composés azotés asymétriques optiquement actifs. Sels de d. et de l-phénylbenzylméthyléthylammonium.* L'iodure de phénylbenzylméthyléthylammonium est converti en *d-* et *l-* camphosulfonates au moyen de *d-* et *l-* camphosulfonates d'argent, d'acétate d'éthyle et d'une petite quantité d'alcool. Les sels LL et DD ainsi formés ont la même apparence et les mêmes propriétés. Les pouvoirs rotatoires des iodures droit et gauche de phénylbenzylméthyléthylammonium sont faibles. L'aut. a également préparé les bromures inactif et gauche. Il ressort de cette étude que le pouvoir rotatoire de ces sels est faible par rapport à celui de ceux de α-phénybenzylméthylallylammonium. — *Proc.*, 1904, 20, 6-7; 30/1. (*Ed. Salles.*)

M. Busch, *Contribution à la connaissance des deux acides phénylhydrazinoacétiques.* Par réduction de la phénylhydrazone glyoxylique, C^6H^5.AzH.Az:CH.COOH, Elbers a obtenu (*A.*, 227, 354) l'ac. phénylhydrazinoacétique *symétr.* C^6H^5.AzH.AzH.CH^2.COOH, tandis que l'ac. *asymétr.* C^6H^5.Az(AzH^2).CH^2.COOH fut préparé par Harries (*B.*, 28, 1223) à partir de l'éth. nitrosophénylglycinique, C^6H^5.Az(AzO)CH^2.$CO^2C^2H^5$. Lorsqu'on traite *les éth.* chloracétiques par la phénylhydrazine, il se forme à la fois les éth. des ac. *sym.* et *asym.*, tandis que *l'ac.* chloracétique sous forme de ses sels alcalins fournit uniquement l'ac. *symétrique*. D'après cela, l'ac. chloré se comporte comme son amide ou anilide, tandis que d'après Rupe certains chloracétanilides substitués dans le noyau conduisent de nouveau à des dérivés symétriques. — L'aut. a étudié aussi la tendance à la fermeture de chaîne de quelques dérivés uriques et thio-uriques de l'éth. phénylhydrazinoacétique *asymétrique*, C^6H^5.Az(CH^2.$COOC^2H^5$).AzH.CO(S).AzH.R. Il a de la sorte obtenu tantôt des dérivés de la 3:5-dicéto-hexahydro-1:2:4-triazine, tantôt des substances de constitution toute différente; dans quelques cas, principalement lorsqu'il se trouvait en présence d'un groupement phénylique en position 4, il n'y a pas eu fermeture de chaîne; la cause de ce fait n'est pas encore déterminée de façon sûre. (Voyez aussi Rupe et Metz, *B.*, 36, 1092.) — Suit une très longue partie expérimentale. — *B.*, 1903, 36, 3877-3890 [5/11]. Chem. Inst. Univ. Erlangen. (*G. Laloue.*)

F.-D. Chattaway et **J. M. Wadmore**, *Dérivés d'anilines très substituées.* Description et propriétés de séries d'acyl et de chloro-amines fortement substituées. — *Proc.*, 1904, 20, 16; 30/1. (*Ed. Salles.*)

M. Tikhvinsky, *Sur la transformation benzidinique.* L'aut. pense que, sous l'influence des acides, les composés hydraziniques commencent par se dédoubler :

$$C^6H^5.AzH.AzH.C^6H^5 + 2HCl = \begin{matrix} - C^6H^4.AzH^3Cl \\ - C^6H^4.AzH^3Cl \end{matrix}$$

formant des résidus aniliques univalents avec leurs valences libres en ortho ou en para par rapport au groupe aminogène. Ces résidus saturant mutuellement leurs valences libres, s'unissent en formant la benzidine (4:4') et la diphényline (2:4').

Cette interprétation est fondée sur ce que l'azobenzène réagit facilement à froid avec HBr, formant la benzidine, l'ortho-bromaniline, la parabromaniline et la dibromaniline (2:4). De même, par réact. avec HCl, l'azobenzène forme la benzidine, l'ortho-chloraniline, la parachloraniline et la dichloraniline (2:4). — Ж., 1903, 35, 667-673. Kief, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

M. Tikhvinsky, *Sur la diéthylbenzidine.* L'aut. a obtenu récemment, par action du zinc-éthyle sur le chlorure de phényldiazonium, une diéthylbenzidine, F. 116°. Autrefois Hofmann, en chauffant en tubes scellés l'iodure d'éthyle et la benzidine en sol. alcoolique, avait préparé une diéthylbenzidine, F. 65°. Par crist. fractionnée du produit de Hofmann, l'auteur a séparé une tétréthylbenzidine, F. 90°. La nitration a montré que le composé obtenu par Hofmann est un mélange d'environ 15 °/o de tétréthylbenzidine (F. 90°) et de 85 °/o de diéthylbenzidine (F. 116°). — Ж., 1903, 35, 675. Kief, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

F.-E. Francis et **O.-C.-M. Davis**, *Action du sulfure d'azote sur les substances organiques* (*I*). Le sulfure d'azote agit rapid. sur les aldéhydes aromatiques. Le benzaldéhyde donne la triphénylcyanidine et une faible quantité de lophine, le p-tolualdéhyde, la tritolylcyanidine correspondante, l'anisaldéhyde, de très petites quantités de p-triméthoxyphénylcyanidine en même temps qu'une poudre blanche, insoluble, actuellement à l'étude. — *Proc.*, 1904, 20, 21-22; 17/2. (*Ed. Salles.*)

Elmer P. Kohler et **Marie Reimer**, *Quelques réactions d'addition des acides sulfiniques.* Les ac. sulfiniques se combinent plus ou moins rapid. avec les aldéhydes, les ac. Δ-1:2- non saturés et les cétones Δ-1:2- non saturées. Avec les cétones saturées, on n'obtint pas de produits d'addition. Les 1:1-oxysulfones obtenues par union d'aldéhydes et d'ac. sulfiniques sont très instables. A moins qu'elles ne dérivent d'aldéhydes non volatils, elles se transforment à l'air; l'aldéhyde s'évapore tandis que l'ac. sulfinique reste. En sol., elles se décomposent à moins de la présence considérable d'un des composants. Ceci explique pourquoi ces composés ne peuvent être obtenus par l'action des alcalis sur les produits de substitution halogénés des sulfones. Quand un ac. sulfinique se combine avec un ac. non saturé α, β ou une cétone non saturée α, β, le groupe sulfone occupe invariablement la

position β. Les produits résultants sont stables ; ils crist. bien et peuvent être employés pour identifier de petites quantités de cétones non saturées. Ils sont très sensibles aux alcalis, qui décomposent l'ac. sulfinique et régénèrent le composé non saturé. Cette conduite peut expliquer le fait que seulement les 1:2-disulfones sont aisément hydrolysées par les alcalis. Les composés d'addition étudiés sont les composés d'addition obtenus avec l'ac. paratoluènesulfinique et les aldéhydes aliphatiques, l'acétaldéhyde, l'aldéhyde isobutyrique, l'aldéhyde heptoïque ; avec l'ac. paratoluènesulfinique et les aldéhydes aromatiques ; le métanitrobenzaldéhyde, le paranitrobenzaldéhyde ; avec l'ac. paratoluènesulfinique et l'aldéhyde cinnamique ; avec l'ac. paratoluènesulfinique et l'ac. cinnamique ; avec l'acide benzènesulfinique et l'ac. cinnamique ; avec l'ac. paratoluènesulfinique et les ac. fumarique et maléique ; avec l'ac. paratoluènesulfinique et l'ac. citraconique et les cétones non saturées. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 2, 163-184 ; Février. (*E. Theulier.*)

A.-G. Perkin et **F.-M. Perkin**, *Etude de l'oxydation électrolytique des phénols.* L'oxydation du pyrogallol donne de la purpurogalline en sol. acide ou neutre ; le meilleur résultat s'obtient avec un électrolyte contenant 15 °/₀ de sulfate de sodium. Lorsque l'ac. gallique est oxydé dans un électrolyte d'acétate de sodium ou d'ac. acétique, on obtient de l'ac. purpurogallinecarboxylique.— *Proc.*, **1904**, **20**, 18-19 ; 13/2. (*Ed. Salles.*)

G. Bertrand, *Action de la laccase sur le gaïacol.* La laccase, ferment oxydant, agissant sur une sol. de gaïcol, détermine la formation de tétragaïacoquinone, $C^{28}H^{24}O^{8}$, résultant de l'union de quatre mol. de gaïacol ayant perdu chacune un atome d'H. Composé rouge, insol. dans l'eau, mais se dissolvant facil. dans l'ac. acétique en produisant une sol. rouge.

Cette dernière se décolore sous l'action des réducteurs (addition de poudre de zinc) et il se ppte alors des flocons blancs de tétragaïacohydroquinone, $C^{28}H^{26}O^{8}$. Ce composé se colore lentement à l'air par retour au corps précédent. La laccase produit ainsi l'oxydation et la condensation des corps sur lesquels elle agit. — *A. Inst. Past.*, **1904**, 116-120 ; [24/2]. (*H. Leroux.*)

A.-J. Louniac, *Sur les produits de la condensation des aldéhydes de la série grasse avec le phénol.* Pour obtenir un bon rend' on met en présence 1 mol. d'aldéh. acétique, 4 mol. de phénol (le double de la quant. théor.) et peu de HCl ; la réact. se fait à la tempér. ord. ; il se forme des crist. aciculaires, F. 106°, de comp. $C^{2}H^{4}(C^{6}H^{4}OH)^{2}.C^{6}H^{5}OH$. Traitée par la vapeur d'eau ou soumise à la dessiccation, cette matière perd du phénol et il reste $C^{2}H^{4}(C^{6}H^{4}OH)^{2}$, qui crist. dans l'eau bouillante sous forme de crist. lamelleux, F. 122°,9. — Un dérivé dibenzoylique de ce diphénoyléthane a été obtenu par action du chlorure de benzoyle ; crist. F. 150°,4. — L'éther diméthylique du diphénoyléthane s'obtient par action de $CH^{3}I$ en présence de KOH ; crist. F. 59°,4 ; Eb. 352-354° ; distille sans décomp. — Oxydé par CrO^{3} en sol. dans l'ac. acétique, cet éther diméthylique donne l'éther diméthylique de la paradioxybenzophénone et de l'ac. anisique, d'où l'on peut conclure que le diphénoyléthane appartient à la série *para*.— L'ald. œnanthique donne de même avec le phénol $C^{7}H^{14}(C^{6}H^{4}OH)^{2}$; crist. F. 101-103°. — Ces recherches sont continuées. — Ж., **1903**, **35**, 712. (*Corvisy.*)

C.-L. Jackson et **Horace C. Porter**, *Sur certains composés d'addition dérivés de l'orthobenzoquinone.* Ce travail a été suggéré par la découverte des composés d'addition de la dianilinedibromoorthobenzoquinone avec l'aniline, l'alcool éthylique et l'alcool méthylique. La tétrabromoorthobenzoquinone a une tendance très prononcée à se combiner avec les substances appartenant à différentes classes, et pour une étude spéciale les aut. choisirent ses composés avec les alcools et l'eau. Ces corps s'obtiennent en laissant la tétrabromoorthoquinone en présence avec la substance pendant plusieurs jours ou plusieurs semaines (dans le cas de l'eau, on emploie du toluène ou benzène humide). Les produits obtenus sont composés de deux mol. de tétrabromoorthobenzoquinone combinées à une molécule de l'autre substance. Ils sont tous blancs ; ils crist. en aig. ou en prismes ; bien que stables à la t. ordinaire, ils sont décomposés par la chaleur en donnant comme principal produit de décomposition l'éther hexabromoorthoquinonepyrocatéchine rouge $C^{6}Br^{4}:O^{2}:C^{6}Br^{2}O^{2}$. Cette réaction a lieu le plus souvent quantitativement suivant l'équation : $(C^{6}Br^{4}O^{2})^{2}CH^{3}OH = C^{6}Br^{4}O^{2}C^{6}Br^{2}O^{2} + CH^{3}OH + Br^{2}$. Cette similitude dans les propriétés a fait classer ces corps ensemble par les auteurs ; ils les appellent composés α.

Les composés suivants de cette série ont été préparés : $(C^{6}Br^{4}O^{2})^{2}.H^{2}O$, F. 190-200° ; $(C^{6}Br^{4}O^{2})^{2}CH^{3}OH$, F. 175-185° ; $(C^{6}Br^{4}O^{2})^{2}C^{7}H^{7}OH$, F. 165-170° ; $(C^{6}Br^{4}O^{2})^{2}CH^{3}COOH$, F. 220-230°. Ces points de fusion sont plutôt des points de décomposition, car à cette temp. tous ces corps sont convertis en éther pyrocatéchique rouge ; ces points sont donc affectés par le temps de la chauffe et autres conditions, de sorte qu'il n'y a aucun intérêt à les fixer plus définitivement. Avec les composés α, on obtient une seconde série de corps isomériques : le composé méthylé en faisant bouillir le composé α avec de l'alcool méthylique ; les composés avec l'eau et l'alcool benzylique, qui ne purent être formés de cette façon, furent obtenus par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sec sur les composés α. Tous les composés de la seconde série, désignés par β, forment des lamelles polygonales blanches : ils fondent à des points définis sans décomposition et ils sont très stables envers la chaleur, le solvant et beaucoup de réactifs. La composition des composés β n'a pas été établie. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 2, 89-119 ; Février. (*E. Theulier.*)

Robert Gaebelé, *Contribution à la connaissance des phtalones.* L'étude a été entreprise sur les indications de Ladenburg. L'aut. a condensé l'anhydride phtalique avec l'*α-méthyl-α'-phénylpyridine* et avec l'*o-méthylquinaldine*. D'après la façon dont les phtalones se comportent vis-à-vis des alcalis et des bases, l'aut. pense qu'il peut exister chez ces comb. une sorte de pseudomérie ou de desmotropie qui permet la format. simultanée de composés du type I et du type II. — D'après Hüber (*B.*, **36**, 1653), et aussi d'après Eibner (*B.*, **36**, 1860), la pyrophtalone peut égalem. exister sous les

deux formes III et IV. Les deux modificat. sont sol. dans l'alcali ; il est probable que la form. sym. se transf. d'abord en la modificat. asym. qui fournit ensuite l'oxyacide par hydrolyse. Par réduction

$$\text{(I)}\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CH.R \qquad \text{(II)}\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(:CH.R)\\CO\text{———}\end{matrix}\right\rangle O \qquad \text{(III)}\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CH.C^5H^4Az$$

$$\text{(IV)}\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(:CH.C^5H^4Az)\\CO\text{————}\end{matrix}\right\rangle O \qquad \text{(V)}\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CBr.C^9H^5(CH^3)Az.HBr\left\langle\begin{matrix}Br\\ \|\\ Br\end{matrix}\right.$$

au moyen de la poudre de Zn et de NaOH diluée, les deux phtalones conduisent au même acide dihydrostilbazol-o-carbonique, $HO^2C.C^6H^4.CH^2.CH^2.C^5H^4Az$. Sous l'act. de Br, l'o-méthylquinophtalone fournit un perbromure rouge de form. V, que l'alcool permet de transf. en monobromo-o-méthylquinophtalone (VI) ; cette dernière s'isomérise lentement à 110°, vite à 160°, pour donner

$$\text{(VI)}\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CBr.C^9H^5(CH^3)Az \qquad \text{(VII)}\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C[:CBr.C^9H^5(CH^3)Az]\\CO\text{—————}\end{matrix}\right\rangle O$$

l'isomère stable VII. Tandis que la pyro- et la quinophtalone peuvent être obtenues sous leurs deux modif. desmotropiques par variation de temp., l'o-méthylquinophtalone n'a pu être isolée que sous une forme, qui paraît d'ailleurs être la forme sym. car l'alcali en solut. diluée est sans action. L'α-phénylpyrophtalone se conduit exactement de même.

Suit la partie expériment. dans laq. on trouvera la descript. d'un nombre très considérable de dérivés de ces substances. — *B.*, **1903**, **36**, 3913-3923 ; [10/11]. Chem. Inst. Univ. Breslau. (*G. Laloue.*)

James B. Garner, *Quelques dérivés du Δ²-céto-R-hexène.* On a déjà étudié les réactions qui prennent naissance entre la benzoïne et les aldéhydes, les cétones et les éthers non saturés par l'intermédiaire de l'alcoolate de sodium. La benzoïne avec la benzalacétone donne une 1:5-dicétone, qui par perte d'eau donne le 3:4:5-triphényl-4-oxy-Δ²-céto-R-hexène. Knœvenagel a fait une étude des dérivés du Δ²-cétone-R-hexène ; les substances du type de l'éther acéto-acétique, des aldéhydes aliphatiques et des aldéhydes aromatiques se condensent en présence de la diéthylamine et de la pipéridine pour former des 1:5-dicétones, et ces dicétones, par perte d'eau, sont converties en dérivés du Δ²-céto-R-hexène ; la désoxybenzoïne forme des 1:5-dicétones, qui par perte d'eau donnent des dérivés du Δ²-céto-R-hexène. Cette étude a été étendue aux réactions qui peuvent prendre naissance entre la benzoïne, la cuminoïne, la furoïne, l'anisoïne et la pipéronoïne et les cétones non saturées, la benzalacétone, la cuminalacétone, la p-méthoxybenzalacétone et la pipéronylénacétone. Dans toutes les réactions, les dérivés du Δ²-céto-R-hexène se forment excepté avec la furoïne. Ces réactions se font avec de bons rendements. On peut remplacer la cétone non saturée par un mélange d'aldéhyde et d'acétone sans que rien soit changé. Ce mémoire comporte l'étude expérimentale des dérivés d'addition de la benzoïne et de la cuminalacétone, de la benzoïne et de l'anisylidénacétone, de la benzoïne et de la pipéronylénacétone, de l'anisoïne et de la benzalacétone. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 2, 143-153 ; Février. (*E. Theulier.*)

F. Bodroux, *Synthèse d'aldéhydes aromatiques.* On chauffe 6h. à l'ébul. 60gr. d'orthoformiate d'éthyle avec 100gr. de bromure de phényle préalablement combiné en présence d'éther à 15gr. Mg. On obtient ainsi de l'aldéhyde benzylique avec un rendement de 90 %. L'aldéhyde a été isolé à l'état de combinaison bisulfitique, décomposée ensuite par Na^2CO^3. La réact. a été généralisée avec le bromure de paratolylmagnésium. L'emploi du chlorure de benzylmagnésium n'est pas à recommander. — *C. r.*, **1904**, **138**, 92-94 ; [11/1]. (*A. Granger.*)

Alfred Human et **Hugo Weil**, *Contribution à la connaissance de l'aldéhyde m-azoxybenzoïque et des composés analogues.* (Voyez aussi *B.*, 36, 3469.) Les m- et p-azoxybenzaldéhydes sont transf. sous l'act. de SO^4H^2 conc. en les ac. benzaldéhyde-azobenzoïques corresp. Quoique, d'autre part, on connaisse déjà des oxydations de chaînes latérales par des O reliés à des Az, on se trouve ici en présence de cette particularité que l'oxygène se fixe non pas seulem. en les positions ordinaires o- et p-, mais qu'il vient aussi se fixer en position méta. — La supposition que dans le cas de l'ald. m-azoxybenzoïque ce fait est dû à l'oxydation extramoléculaire d'une molécule par une autre a été reconnue être sans valeur, car lorsqu'on a provoqué cette réact. en présence de benzaldéhyde il n'y a pas eu format. d'ac. benzoïque. La format. de l'ac. benzaldéhydeazobenzoïque est donc due à un déplacement d'oxygène intramoléculaire. — *B.*, **1903**, **36**, 3801-3802 ; [6/11], Chem. Lab. de H. Weil. Bâle. (*G. Laloue.*)

A. Purgotti et **C. Lunini**, *Sur quelques dérivés de l'acide o-chloro-m-dinitrobenzoïque.* Par l'action de l'o-toluidine sur l'ac. o-chloro-m-dinitrobenzoïque, il se forme l'*acide o-toluyl-o-amino-m-dinitrobenzoïque* $CH^3.C^6H^4.AzH.C^6H^2(AzO^2)^2.COOH$, peu sol. dans l'eau et dans l'alcool à froid, sol. dans les mêmes dissolvants à chaud, et aussi dans l'éther et l'ac. acétique ; F. 171-172°. De même avec la m-toluidine il se forme l'*ac. m-toluyl-o-amino-m-dinitrobenzoïque*, F. 203°, et avec la p-toluidine on obtient l'*ac. p-toluyl-o-amino-m-dinitrobenzoïque*, F. 220° avec décomp.

Avec les naphtylamines on obtient les *ac. α- et β-naphtyl-o-amino-m-dinitrobenzoïques*, $C^{10}H^7AzH.C^6H^2(AzO^2)^2.COOH$, qui fondent avec décomp., le premier à 226°, le second à 210°, et sont insol. dans l'eau. L'éthylaniline fournit l'*ac. éthylphényl-o-amino-m-dinitrobenzoïque*, $(C^2H^5,(C^6H^5)Az.C^6H^2(AzO^2)^2.COOH$, F. 150-151°. Par l'action des ac. aminobenzoïques sur l'ac. o-chloro-m-dinitrobenzoïque on obtient des dér. dinitrés des acides inconnus $HAz(C^6H^4.COOH)^2$. L'*ac. o-benzo-o-amino-m-dinitrobenzoïque*, $COOH.C^6H^4AzH.C^6H^2(AzO^2)^2.COOH$, crist. de l'ac. acétique et fond à 251-252° ; l'*ac. m-benzo-o-amino-m-dinitrobenzoïque* isomère crist. en aig. jaunes, F. 273° ; enfin l'*ac. para* fond à 264-265°.

La glycocolle réagit aussi sur l'ac. o-chloro-m-dinitrobenzoïque avec formation de l'ac. bibasique $(AzO^2)^2(COOH).C^6H^2AzH.CH^2.COOH$, qui crist. de l'ac. acétique dilué en aig. jaunes orangées, F. 186-187°.

Enfin l'ac. o-chloro-m-dinitrobenzoïque réagit avec le sulfite de sodium avec formation d'un sel de l'*ac. m-dinitro-o-sulfobenzoïque :* $C^6H^2(AzO^2)^2(SO^3H)COOH$. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 324-325; 12/12 : [18/8]. Pavie, Lab. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

E.-R. Needham et **W.-H. Perkin jun.**, *Acide o-nitrobenzoyl-acétique.* 2 mol. de sodio-acétoacétate d'éthyle réagissent rap. sur une mol. de chlorure d'o-nitrobenzoyle pour donner l'o-nitrobenzoylacétoacétate d'éthyle; ce produit, mis à digérer avec de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque, perd le groupe acétyle et il se forme l'o-nitrobenzoylacétate d'éthyle, $AzO^2.C^6H^4.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$; cet éther est une huile brune, qui en sol. alcoolique se colore en rouge orangé par le chlorure ferrique; il est sol. dans la potasse; il se dépose alors un dérivé potassique, et sa sol. éthérée, secouée avec du sulfate de cuivre ammoniacal, donne le dérivé cuivrique. Avec l'ac. sulfurique, on obtient l'ac. correspond. à l'éther, $AzO^2.C^6H^4.CO.CH^2CO^2H$. — *Proc.*, **1904**, **20**, 10; 30/1. (*Ed. Salles.*)

A.-W. Crossley, *Composés aromatiques obtenus en partant des séries hydroaromatiques* (I). *Action du brome sur le 3 : 5-dichloro-1 : 1-diméthyl-Δ2 : 4-dihydrobenzène.* Le dichlorodiméthyldihydrobenzène, traité par le brome en prop. bimoléculaire, donne le dichlorotribromodiméthyltétrahydrobenzène $C^8H^9Cl^2Br^3$, qui chauffé un peu au-dessus de 118°, son point de fusion, donne naissance au 3 : 5-dichloro-4-bromo-o-xylène. Si le brome est employé en prop. unimoléculaire, il se forme un liquide instable, qui, chauffé, produit le 3 : 5-dichloro-o-xylène et le 3 : 5-dichloro-6-bromo-o-xylène. Par bromuration, ces deux corps forment le 3 : 5-dichloro-4 : 6-dibromo-o-xylène; mais l'allure de ces deux corps vis-à-vis de l'ac. nitrique n'est pas la même : ainsi le premier, avec l'ac. nitrique fumant, donne le 3 : 5-dichloro-4-bromo-6-nitro-o-xylène, et oxydé sous pression, l'ac. 3 : 5-dichloro-4-bromo-o-phtalique, tandis que le second, dans les mêmes conditions, produit le 3 : 5-dichloro-4 : 6-dinitro-o-xylène et l'ac. 3 : 5-dichloro-6-nitro-o-toluidique. — *Proc.*, **1904**, **20**, 21; 13/2. (*Ed. Salles.*)

M.-O. Forster et **F.-M.-G. Micklethwait**, *Action du peroxyde d'azote sur le nitrocamphène-1.* L'action d'une sol. alc. d'ammoniaque, de pipéridine ou de KOH sur le nitrosate $C^{10}H^{15}O^6Az^3$, produit par l'action du peroxyde d'azote sur le nitrocamphène-1, donne un composé $C^{10}H^{14}O^4Az^2$, crist. dans l'alcool en prismes, F. 123°. Par une action continue de l'ammoniaque en sol. alc., il se forme une huile verte que l'on peut aussi extraire de la liqueur mère du nitrosate; l'oxydation de cette huile par le ferricyanure de potassium forme le corps $C^{10}H^{13}O^5Az^2$, qui crist. dans le pétrole léger en aig. blanches; il se dissout dans le carbonate de sodium et donne une coloration rouge avec le chlorure ferrique. Le dérivé bromé $C^{10}H^{13}O^5Az^2Br$ ppte quand on fait réagir l'hypobromite de potassium sur des sol. dans les hydrates alcalins. On obtient le composé $C^{10}H^{11}O^5Az^2Br^3$ par l'action de l'hypobromite de potassium sur l'huile verte en sol. dans l'hydrate de potassium.

Les aut. ont préparé le méthylaminocamphène $C^{10}H^{15}.AzHCH^3$ en traitant par l'iodure de méthyle le dérivé benzylidénique de la base primitive et en hydrolysant le produit par l'acétate d'éthyle. Le platinichlorure fond et se décompose à 214°. — *Proc.*, **1904**, **20**, 19-20; 13/2. (*Ed. Salles.*)

Guyot et **Stæhling**, *Sur quelques dérivés du tétraméthyldiaminophényloxanthranol.* Le tétraméthyldiaminophényloxanthranol s'additionne facilement un certain nombre de produits de la série aromatique, les aut. ont réalisé des condensations (sans élimination de H^2O) avec l'anisol et le phénétol. — *C. r.*, **1904**, **138**, 211-213; [25/1*]. (*A. Granger.*)

Julius Schmidt, *Les dérivés nitrés de la phénanthrène-quinone.* De même que les quatre suivants, ce mémoire forme la suite de celui publié par SCHMIDT et KAMPF (voyez *B.*, 35, 3117). — *B.*, **1903**, **36**, 3726-3729; [2/11]. Techn. Hochsch. Stuttgart. (*G. Laloue.*)

Julius Schmidt et **P.-C. Austin**, *Sur la 2-nitrophénanthrène-quinone et ses dérivés.* (Etude sur *la série phénanthrénique; 7e Communication.*) — *B.*, **1903**, **36**, 3730-3734; [2/11]. Techn. Hochsch. Stuttgart. (*G. Laloue.*)

Julius Schmidt et **Adolf Kampf**, *Sur la 4-nitrophénanthrène-quinone et ses dérivés.* (*8e Communication.*) — *B.*, **1903**, **36**, 3734-3738; [2/11]. Techn. Hochsch. Stuttgart. (*G. Laloue.*)

Julius Schmidt et **Adolf Kampf**, *Sur la 2 : 7-dinitrophénanthrène-quinone et ses dérivés.* (*9e Communication.*) — *B.*, **1903**, **36**, 3738-3744; [2/11]. Techn. Hochsch. Stuttgart. (*G. Laloue.*)

Julius Schmidt et **Adolf Kampf**, *Sur la 4 : 5-dinitrophénanthrène-quinone et ses dérivés.* (*10e Communication.*) — *B.*, **1903**, **36**, 3745-3752; [2/11]. Techn. Hochsch. Stuttgart. (*G. Laloue.*)

J.-J. Fox et **J.-T. Hewitt**, *Etudes dans la série de l'acridine.* La 6-acétamino-2 : 7-diméthylacridine s'unit à l'iodure de méthyle pour former un iodure d'acridinium quaternaire; ce corps donne un ppté avec l'ammoniaque. Il est impossible d'isoler le carbinol corresp. Pour assurer complètement l'hydrolyse, la sol. obtenue en faisant bouillir le ppté avec de l'ac. sulfurique dilué est traitée par l'ammoniaque; quand la base est libérée, ce corps a comme formule $C^{16}H^{18}OAz^2$ et comme F. 218°; c'est probablement un carbinol. Ce corps, chauffé à 184° pendant plusieurs heures, subit une déshydratation partielle; en filtrant la sol. chaude du corps en sol. de nitrobenzène et la traitant

refroidie par le pétrole léger, il se ppte un composé rouge foncé, $C^{18}H^{14}Az^2$, sol. dans les acides et qui a comme constitution probable $C^6H^3CH^3\left\langle {AzCH^3 \atop CH} \right\rangle C^6H^2.CH^3$: AzH. Une telle formule pour les bases anhydres s'accorde avec la formule de constitution $C^6H^4\left\langle {AzC^6H^4 \atop Az} \right\rangle C^6H^3$: AzH pour la base de l'aposafranine. — *Proc.*, 1904, 20, 9; 30/1. (*Ed. Salles.*)

J. Herzig et **J. Pollak**, *Sur la brasiline et sur l'hématoxyline.* En oxydant l'acétyltétraméthylhématoxyline, on obt. comme premier produit de la *tétraméthylhématoxylone*, $C^{20}H^{20}O^6$, qui, avec l'hydroxylamine, fournit une oxime $C^{20}H^{20}O^6(:Az.OH)$, de façon analogue à ce que les aut. avaient remarqué avec la triméthylbrasilone (*B.*, 36, 398). Le dérivé acétylé de la nouvelle oxime, $C^{22}H^{23}O^8Az$, fond à 179-183° en moussant. Tandis que la triméthylbrasilone fournit (voy. mémoire des aut. *M.*, 23, 176) trois tétraméthyldéhydrobrasilines isomères, $C^{16}H^4O(OCH^3)^4$, le composé hématoxylique corresp. n'a fourni que les dérivés α- et β-tétraméthyldéhydrohématoxyliques. Le dérivé α- prit naissance par acétylation directe (le dérivé acétylé a pour F. 194°); le dérivé β- prit naiss. par traitement à SO^4H^2 (son dérivé acétylé fond à 194-195°). Lorsqu'on fait réagir le diazométhane ou bien $CH^3I + KOH$ sur la tétraméthylhématoxylone, on obt. un composé de F. 168-170° qui est la *α-pentaméthyldéhydrohématoxyline;* le *dérivé β-pentaméthylique* corresp. se prépare de façon analogue et fond à 175-176°. Kostanecki et Rost (*B.*, 36, 2202) ont récemment décrit les deux β- dérivés sous le nom de *acétoxy- tétra-* et *acétoxy- penta- méthoxybrasane.* — *B.*, 1903, 36, 3713-3715; [26/10]. I. Chem. Lab. Univ. Vienne. (*G. Laloue.*)

A.-W. Titherley et **J.-F. Spencer**, *Condensation du furfuraldéhyde avec le succinate de sodium.* En essayant de condenser le furfuraldéhyde avec le succinate de sodium en présence d'anhydride acétique, les aut. n'ont pas obtenu d'acide furfurylparaconique, mais deux dérivés difficiles à isoler, étant données les faibles quantités produites; ils étaient accompagnés de matières résineuses. L'un est l'ac. αγ-difurfurylidènepropionique $C^{13}H^{10}O^4$, l'autre l'anhydride difurfurylidènesuccinique, $C^{14}H^8O^5$, F. 187° et de couleur orangé foncé. Cet anhydride se décompose difficilement par NaOH; l'acide est une poudre cristallisée jaune, F. 185-187°. L'anhydride se combine avec le brome pour former l'anhydride ααββ-tétrabromo-1-difurfurylsuccinique $\left. {C^4H^3O.CHBr.CBr.CO \atop C^4H^3O.CHBr.CBr.CO} \right\rangle O$, F. 196°, poudre jaune brillante qui donne des sol. fluorescentes. — *Proc.*, 1904, 20, 13; 3/1. (*Ed. Salles.*)

J. Ossipof et **G. Korschoune**, *Synthèses dans la série du pyrrol.* Ossipof a obtenu du diacétopropionate αβ d'éthyle par action de l'acétone chlorée sur le sodiumacétacétate d'éthyle; on obtient le meilleur rend. en prenant comme véhicule l'éther anhydre. On doit rectifier plusieurs fois sous press. réduite. — Liq. jaune paille; $D^{15,5} = 1{,}0623$; $D^{21,5} = 1{,}0609$; brunit à l'air et se résinifie rapidement; il est sol. dans les alcalis caustiques; il réagit sur Na métallique et même sur Fe. Cet éther $\left. {CH^3.CO \atop CH^3.CO.CH^2} \right\rangle CH.COOC^2H^5$, contenant deux CO en position γ, doit par des réactifs convenables fournir des dérivés du thiophène, du furane et du pyrrol. Par action de AzH^3, les aut. ont préparé l'éther diméthylpyrrolcarbonique

```
            AzH
          /     \
  CH3.C //       \\ C.CH3
C2H5OOC. C ————— CH
```

$$C^6H^9O^2.CO^2C^2H^5 + AzH^3 = 2H^2O + C^6H^8Az(CO^2C^2H^5$$

Il n'est pas nécessaire de chauffer; il suffit d'agiter à froid un mélange de diacétopropionate d'éthyle et d'une sol. aq. de AzH^3. L'éther diméthylpyrrolcarbonique est en petits crist. du système rhombique; F. 117°.

Synthèse des composés trialkylpyrrolmonocarboniques (Korschoune). — L'éther *1 : 2 : 5-triméthylpyrrol-3-monocarbonique* se forme par action de la méthylamine sur l'éther diacétopropionique. Insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool, le benzène et les autres solvants organiques; crist. dans l'alcool en longues aiguilles, F. 48°; Eb. 282-283° (non corr.) sous 746mm. L'acide corresp. est une masse crist. blanche un peu rosée, presque insol. dans le benzène, sol dans les alcalis caustiques ou carbonatés, dans AzH^3; il se décomp. à 175° sans fondre; ses sels sont sol. dans l'eau; la sol. du sel d'Ag dépose Ag métallique.

L'éther *2 : 5-diméthyl-1-éthylpyrrol-3-monocarbonique* est un liq. jaune épais; $D^{24}_{15} = 1{,}0122$, Eb. 286° sous 748mm. L'acide corresp. est décomp. par la chaleur en donnant le *1 : 5-diméthyl-1-éthylpyrrol.*

L'acide *2 : 5-diméthyl-1-butylpyrrol-3-monocarbonique* s'obtient par saponification du produit de la réact. de la butylamine normale sur l'éther diacétopropionique; masse crist. presque blanche; F. 154°.

L'éther *1 : 2 : 5-triméthylpyrrol-4-monocarbonique* a été préparé par action de l'iodure de méthyle sur le dérivé potassé de l'éther 2 : 5-diméthylpyrrol-3-monocarbonique. Il est identique à l'éther 1 : 2 : 5-triméthylpyrrol-3-monocarbonique décrit ci-dessus. — Ж., 1903, 35, 630-637. Kharkof, Université. (*Corvisy.*)

C4

L. Mascarelli et **G. Testoni**, *Sur l'α-méthylpyrroline et sur l'α-Az-diméthylpyrroline.* Ces deux composés, obtenus par HIELSCHER, se comportent dans quelques cas d'une manière différente des pyrrolines ordinaires; ce sont toutefois des pyrrolines. En effet, l'α méthylpyrroline donne avec l'hydrogène naissant l'α-méthylpyrrolidine, et avec l'iodure de méthyle un *iodomethylate* qui avec les alcalis donne l'α-Az-diméthylpyrroline. Celle-ci donne par l'action du brome en sol. acétique une *bibromo-α-Az-diméthylpyrrolidine.* La différence entre ces composés et les pyrrolines ordinaires est probablement dans la position de la double liaison. — *G.*, 1903, 33, [II], 312-318; 12/12 : [14/7]. Bologne, Lab. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

S.-F. Acree, *Note sur quelques réactions dans la série urazol.* WHEELER et JOHNSON établissent dans un précédent article qu'ils ont obtenu, par action de l'iodure de méthyle sur le phénylurazol monoargentique, le 1-phényl-3 : 5-diéthoxyurazol (I), le phénylurazol (II), mais pas le 1-phényl-3-éthoxyurazol (III). L'auteur a pu obtenir (III) pur à l'aide de la même réaction. Il fait une dissertation sur ce sujet. — *Am.*, 1904, 31, n° 2, 185-188; Février. (*E. Theulier.*)

H.-A.-D. Jowett, *Fusion de l'isopilocarpine avec la potasse caustique. Note corrective.* Dans une communication (*Soc.*, 1900, 77, 860), l'aut. pensait qu'il se formait de l'ac. isobutyrique par fusion de l'isopilocarpine avec la potasse caustique, mais il a reconnu que cet acide était l'ac. *n*-butyrique. — *Proc.*, 1904, 20, 14-15 ; 30/1. (*Ed. Salles.*)

H.-A.-D. Jowett, *Constitution de l'épinéphrine.* L'auteur garde à cette substance le nom d'épinéphrine que lui ont donné ABEL et CRAWFORD, au lieu de celui d'adrénaline ou suprarénine. Les expériences confirment la formule $C^9H^{13}O^3Az$, et montrent que la constitution du corps peut s'exprimer par l'une ou l'autre des deux formules :

(Noyau benzénique portant OH, OH et CH.AzH.CH^3 — CH^2.OH) ou (Noyau benzénique portant OH, OH et CH.OH — CH.AzH.CH^3)

mais la seconde est la plus probable. — *Proc.*, 1903, 20, 13/2. (*Ed. Salles.*)

A. Panormof, *Sur les méthodes de séparation des albumines du blanc des œufs d'oiseaux.* Outre les procédés de séparation des albumines indiqués dans ses travaux antérieurs, l'aut. en propose deux autres : 1° La sol. d'albumine dans l'eau est additionnée de $SO^4(AzH^4)^2$ jusqu'à apparition d'un léger trouble; au bout de qq. temps on filtre; la liq. est ensuite concentrée, soit dans l'air sec à la températ ord., soit à 37-40° Par la conc., la liq. se trouble, de l'albumine se dépose, on la sépare ; puis, en continuant la conc., on observe un nouveau trouble, suivi d'un nouveau dépôt, et ainsi de suite. On sépare chaque portion, qui est ordinairement d'une albumine particulière, plus ou moins mélangée d'autres albumines. 2° Pour différencier les diverses albumines, l'aut. détermine la quant. d'Az contenue dans un vol déterminé de sol., l'angle de rotation de la lumière polarisée dans un tube de 10cm. de long rempli de cette sol., et il calcule ce que deviendrait cet angle de rotation pour un contenu de 0gr.,1 d'Az dans 100cc. de la sol. Les valeurs ainsi obtenues peuvent être prises comme caractéristiques des diverses albumines. On pourrait aussi caractériser les albumines par les valeurs du rapport A considéré dans la méthode de KANONNIKOF pour la détermination du p. rot. spéc.; bien que, comme l'a démontré l'aut., A varie un peu avec la conc., ses valeurs peuvent très bien servir pour distinguer les diverses albumines. — Ж., 1903, 35, 690-695. Kazan. Université. (*Corvisy.*)

Blanchiment, Lessivage, Teinture, Impression et Apprêt.

W. Elbers, *Perfectionnement de l'appareil de blanchissage continu.* Le fonctionnement des appareils de blanchissage continu construits jusqu'ici est très compliqué, et on arrive difficilement à ce que la hauteur des colonnes de liquides maintienne la pression de la vapeur. L'aut. propose de mettre, à côté des appareils par lesquels les pièces pénètrent dans les chambres à blanchissage et les quittent, deux chambres dans lesquelles la pression de l'air est 1,5-2 atm., de sorte qu'on puisse employer de la vapeur à 2-2,5 atm. dans les chambres à blanch. Ces deux chambres sont assez grandes pour contenir plusieurs pièces et les ouvriers ; chacune est reliée à une chambre pneumatique, fonctionnant comme une écluse, de façon que l'on puisse pénétrer dans la chambre où l'air est comprimé sans en faire varier la pression. — *Textil-und Färberei-Zeitung*, 1904, n° 7, 137-138. (*O. Reuter.*)

F. Wilhelmi, *Lavage des taches de lessive sur les pièces mercerisées.* Il se forme souvent, en mercerisant les pièces de coton, des taches de lessive, qui forment après la teinture des parties plus foncées. On a cherché à les éloigner par un nouveau mercerisage ou blanchissage au chlorure de chaux. L'aut. propose un procédé plus avantageux. On humecte les pièces dans la cuve à roulettes avec de l'eau à 50° C ; on ajoute 1l. d'alcool, fait passer la pièce 5 ou 6 fois et rince avec de l'eau froide. On dissout 200gr. de permanganate dans 50-60l. d'eau pour 120m. d'étoffe et fait passer la pièce deux fois dans la sol. froide et 4-5 fois dans la sol à 40° C. On lave l'appareil, on le remplit d'eau jusqu'à la moitié du rouleau inférieur, ajoute 4l. de SO^2 ou 3,5l. de bisulfite et 0,5l. de H^2SO^4 en deux fois, on fait tourner la pièce jusqu'à ce que celle-ci, qui, après le passage au $KMnO^4$, avait une couleur brune, ait de nouveau sa couleur primitive ; après 3 ou 4 tours, les taches ont disparu. On

rince bien jusqu'à ce que l'acide soit éloigné, et on lave à l'eau bouillante + 0,5l. d'ammoniaque, rince de nouveau et sèche. — *Textil-u. Färberei-Zeitung*, 1904, nº 8, 159-160. (*O. Reuter.*)

Roggenhofer, *Imprégnation des habits et des étoffes.* L'aut. recommande une méthode où l'eau ne doit pas traverser les étoffes. Elles seront d'abord imprégnées comme d'habitude dans l'acétate d'alumine pendant 6-8h., séchées, puis recouvertes de la substance incombustible (*Antipluvius* d'Egmon Köhler à Altenbourg S. A.), enfin repassées plusieurs fois. — *Dtsch. Fœrber Ztg.*, 1904, 2, 24. (*R. Schubert.*)

M. Petsch, *Sur la formation des taches dans la teinture des habits.* L'aut. parle des taches qui naissent dans la teinture de laine, de coton et de soie, même sans qu'il y ait de faute de travail et recommande des moyens de s'en préserver. — *Dtsch. Fœrber Ztg.*, 1904, 1, 6-7. (*R. Schubert.*)

J. S., *Textilité de la laine teinte.* Quand la laine teinte se carde difficilement et quand le fil n'est pas assez solide, il n'en faut pas rechercher la cause uniquement dans la teinture mais aussi dans la matière qui a été donnée à teindre. Une laine à bon marché, qui p. ex. a été mal lavée ou qui a été gâtée dans le transport par l'humidité, ne peut naturellement pas être meilleure après la teinture. C'est pourquoi on doit toujours essayer la résistance et la force de la laine avant de la teindre. — *Dtsch. Fœrber Ztg.*, 1904, 12, 213. (*R. Schubert.*)

F. Euler, *Sur la façon de faire disparaître les traces que laissent les taches enlevées.* Pour faire disparaître ces traces, l'aut. recommande des crayons de retouche pour détacher avec lesquels on peut combiner les différentes couleurs. La couleur doit pouvoir être fixée sur n'importe quelle fibre. — *Dtsch. Fœrber Ztg.*, 1904, 12, 214-215. (*R. Schubert.*)

F. Erban, *Sur la solidité au lavage et au bouillon des matières colorantes au soufre employées aujourd'hui.* L'aut. en donne un aperçu général dans une table contenant 325 colorants. — *Oesterreichs Wollen u. Leinen Industrie*, 1904, 6, 304-306. (*R. Schubert.*)

G. N., *Les différents procédés pour lisser les étoffes qui ne sont pas lainées.* L'aut. décrit différentes méthodes et leurs résultats. — *Oesterreichs Wollen u. Leinen-Industrie*, 1904, 2, 69-70. (*R. Schubert.*)

Richard Meyer et **Joh. Maier**, *Sur quelques dérivés azoïques alkylés. Une contribution à la théorie de la teinture.* — *B.*, 1903, 36, 2970-2978 ; [3/8]. Techn. Hochsch. Munich. (*G. Laloue.*)

A. Binz et **G. Schrœter**, *Théorie de la teinture* (II). En réponse à la critique de Georgievics, les aut. réfutent les idées émises par ce dernier et maintiennent l'exactitude des dernières remarques qu'ils ont publiées. — *B.*, 1903, 36, 3008-3014 ; [11/8]. Lab. Univ. Bonn. (*G. Laloue.*)

G. von Georgievics, *Remarques sur le mémoire de* Binz *et* Schrœter : *Sur la théorie de la teinture.* (Voy. aussi *B.*, 36, [3008].) L'aut. montre que les critiques de Binz et Schröter ne sont pas fondées. Il confirme d'anciennes expériences (*Z. f. Farben u. Textilchem.*, 2, 215) d'après lesquelles la laine est teinte par une solut. neutralisée d'*ac. azobenzène-p-sulfonique.* — *B.*, 1903, 36, 3787-3790 ; [5/11]. Straatsgewerbesch. Bielitz. (*G. Laloue.*)

J.-V. Kallab, *Noir d'aniline sur la laine.* L'aut. énonce les principaux procédés pour teindre la laine en noir d'aniline et conclut que la force de la laine pour prendre la matière colorante dépend de la formation d'un corps se comportant vis-à-vis du noir comme un mordant. Le corps se produit au mieux en oxydant la fibre par le Cl^2 avant ou pendant la teinture. Il y a donc deux procédés. I. On oxyde la laine par le Cl^2 en présence d'un excès d'acide, ou, si l'on veut avoir un blanc pur, par peu de Cl^2, puis par un corps blanchissant exempt de Cl^2 ; on emploie ensuite un ferrocyanate. Ce procédé donne de bons résultats pour impression sur laine et tissus mêlés de laine. II. On traite la laine d'abord par H^2SO^4, s'il y a lieu, en oxydant un peu en même temps ; puis on oxyde la laine pendant l'opération même de la teinture en noir. — *Fœrber Ztg.*, 1904, nº 1, 5-13 ; 1/1. (*O. Reuter.*)

P. Heermann, *Contribution à l'étude des procédés de teinture : valeur de la basicité.* Comme il manque jusqu'ici une expression générale de basicité, pratique, claire, applicable à tous les mordants, l'aut. parle des systèmes possibles et déjà employés et propose comme valeur de la basicité le quotient du contenu absolu de l'acide et de celui du métal, ou, ce qui revient au même, la teneur relative du mordant en acide, rapportée au contenu en métal pris pour unité, la base étant calculée comme métal libre, l'acide comme acide libre (hydrate). Ex : valeur de la basicité de $SnCl^4$; 118,5 : $4 \times 36{,}96 = 1 : x$, $x = 1{,}23$; $Fe^8(SO^4)^9(OH)^6$, $8 \times 56 : 9 \times 98{,}06 = 1 : x$, $x = 1{,}97$. Pour les mordants contenant plusieurs acides, on devra employer plusieurs nombres. Ex. : $Al^2(SO^4)(C^2H^3O^2)^2$, valeur de la bas. $= 1{,}81 + 1{,}11$. Pour la pratique, il est important que l'on connaisse en % d'acide la différence des basicités du produit livré et du corps normal ou exigé en multipliant la différence entre les valeurs des basicités véritable et normale par le % absolu de la teneur en métal. Ex. : on veut avoir du $SnCl^4$ avec un excès de HCl dépassant de 0,3 % la quantité corresp. à la formule. Trouvé par l'anal. : Sn = 21,7 % et basicité = 1,25. Diff. entre la valeur théor. et trouvée = 0,02 ; $21{,}7 \times 0{,}02 = 0{,}434$; on trouve donc 0,434 % HCl d'excès, pendant que l'on n'en demande que 0,3 %. — *Fœrber Ztg.*, 1904, nº 5, 76-78 ; 1/3. (*O. Reuter.*)

P. Heermann, *Contribution à l'étude des procédés de teinture : basicité, valeur de basicité et leur rôle dans le mordançage métallique primaire* (*Suite et fin*). En s'appuyant sur de nombreuses expériences, l'aut. conclut que la basicité des différents mordants et différentes fibres est très variée.

Pendant que les uns (mordants d'étain et alumine), s'ils sont les plus acides, donnent aux fibres environ autant de mordants que s'ils avaient les valeurs normales de basicité, les autres (fer) montrent un abaissement régulier de leur force pour la fibre, quand la valeur de la basicité augmente ; enfin, pour d'autres mordants (chrome), la force semble disparaître quand le point normal ou nul est dépassé. Au contraire, quand la valeur de la basicité baisse, on observe presque partout un accroissement de la force du mordant. — *Færber Ztg.*, **1904**, n° 6, 85-91 ; n° 7, 108-112 ; 15/3 et 1/4. (*O. Reuter.*)

C. Knapstein, *Avivage de la soie et du coton.* Pour les bons avivages, il faut que la soie soit teinte dans un bain qui contienne de la graisse et des corps albuminoïdes. D'après l'avis de l'auteur, on arrive au mieux à ce résultat en ajoutant au bain de teinture (avec addition d'acide) la solution obtenue par décoction de la soie avec du savon et qui doit contenir 40 parties de bourre de soie pour 100 de soie à teindre. Pour acidifier la soie, l'auteur recommande l'ac. phosphorique, qui peut aussi être employé pour la soie noire et la soie chargée d'abord traitée par la meilleure huile d'olive. Pour rendre la matière molle, on emploie 1kg. $Al^2(SO^4)^3$, 0,1 ac. tartrique et 0,5kg. carb. de sodium. Pour l'avivage du coton et surtout des soies végétales, il est nécessaire, après le mordançage avec le tanin et l'émétique, de les bouillir avec du savon et après chaque teinture d'employer froid ou tiède un bain frais contenant 5 à 8 parties de savon pour 100 de coton à teindre. Après l'égouttage, on acidifie au mieux, encore ici avec l'ac. phosphorique. — *Færber Ztg.*, **1904**, n° 7, 101-104 ; 1/4. (*O. Reuter.*)

Hydrates de Carbone, Sucre et Amidon.

E.-O. von Lippmann, *Progrès réalisés dans le domaine de la fabrication du sucre de betterave en 1903.* 1° Culture ; 2° fabrication ; 3° analyse ; 4° généralités. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 79-82, 27/1. (*Willenz.*)

J. Zamaron, *Sur un nouveau procédé d'épuration du jus de diffusion avec le minimum de chaux.* L'aut. propose d'ajouter au jus sortant de la diffusion une certaine quantité d'alumine en gelée et de chaux, de chauffer et de filtrer pour soumettre ensuite à une saturation par CO^2 ; l'épuration obtenue est plus élevée que par le traitement calcique ordinaire, mais le proc. est inapplicable pratiquement à cause du prix élevé actuel de l'alumine. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 420-427 ; Octobre. (*E. Sellier.*)

E. Riffard, *Sur un nouveau procédé d'épuration des jus de diffusion avec le minimum de chaux.* L'aut. dit avoir indiqué en 1875 et fait breveter en 1875 l'épuration des jus de sucrerie par Al^2O^3 hydratée, proc. décrit par Zamaron dans la note précédente. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 598-602 ; Décembre. (*E. Sellier.*)

H. Pellet, *Sur la détermination de la pureté du jus de betteraves.* L'aut. critique un travail sur le même sujet de Hermann. Il conclut que la détermination de la pureté des betteraves est superflue ; il suffit de s'en rapporter à la richesse saccharine de la cossette, car il y a un rapport constant entre cette richesse et la pureté du jus obtenu à la diffusion. Cette règle ne s'applique qu'aux betteraves cultivées normalement, mais non aux plantes obtenues par irrigation ou laissées en terre après maturité. — *Bl. sucr. et dist.*, **1904**, **21**, 762-766 ; Janvier. (*E. Sellier.*)

A. Olry et **P. Bonet**, *Sur les corrosions des chaudières de sucrerie.* L'introduction du sucre par les eaux d'alimentation dans les générateurs cause des corrosions très graves. Les aut. sont parvenus à éviter ces inconvénients en maintenant l'eau des chaudières constamment alcaline ; on introduit au moyen d'un cheval alimentaire une dissolution de carbonate de soude pour que l'eau dans la chaudière ait un degré d'alcalinité correspondant à 0gr.,200 de Na^2CO^3 par litre d'eau. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 521-523 ; Novembre. (*E. Sellier.*)

Alcool, Eau-de-Vie, Vin, Vinaigre, Levure, Bière.

P. Bucci, *Les vins de Cerignola (Province de Foggia).* L'aut. donne les résultats de l'analyse d'un grand nombre d'échantillons de vins de Cerignola, et fait des considérations sur leur composition et sur les procédés de vinification employés. — *Staz. Sperim. Agrarie*, **1903**, **36**, 549-576 ; 625-648 ; 813-836. Lab. chim. de l'Ecole prat. d'agric. de Cerignola. (*Rossi.*)

L. Sabattini, *Quelques essais sur les vins cuits du Montefeltro.* — *Staz. Sperim. Agrarie*, **1903**, **36**, 717-742 ; Pise. (*Rossi.*)

A. Fernbach, *La composition du moût et les nouvelles méthodes de brassage.* Critique de la méthode de brassage, dite par sauts, préconisée par Windisch. — *A. brasserie*, **1904**, **7**, 49-51 ; 10/2 ; Paris. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P. Petit, *La clarification des moûts.* Rés. d'une conférence faite à Lille le 17 janvier 1904. — *A. brasserie*, **1904**, **7**, 51-54 ; 10/2. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Eckenstein, *La question de l'azote dans l'orge.* L'orge cont. de 9 à 11 °/o, et peut-être de 9 à 10 °/o de mat. azotées, convient le mieux en brasserie. La qual. des mat. azotées de l'orge et leur influence sur la qual. de l'orge sont les principaux facteurs de l'évaluation. — *A. brasserie*, **1904**, **7**, 54-59 ; 10/2. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Alliot, *Les fermentations rationnelles en distillerie*. L'aut. fait un historique rapide des perfectionnements apportés par G. Jacquemin dans le travail des fermentations en distillerie de betteraves et de mélasses. Ces méthodes avaient pour base l'acclimatation de la levure aux différents produits antifermentescibles contenus dans les moûts et l'ensemencement avec des levains purs au point de vue bactériologique. Pour éviter les ennuis de la préparation des levains purs par culture dans des moûts stérilisés, l'aut. utilise la propriété de certains corps d'être très nocifs pour les bactéries, mais supportables par les levures et donnant même à celles-ci une augmentation du pouvoir ferment. La nature de ces antiseptiques est conservée secrète. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 369-372 ; Octobre. (*E. Sellier.*)

E. Pozzi-Escot. *Action de la chaleur sur les levures*. L'aut. a refait sur une levure de vin utilisée en distillerie et préalablement modifiée par acclimatation à différents antiseptiques, à HFl en particulier, les expériences exécutées par Takamura sur la levure de bière saké. La dite levure supporte pendant 45 minutes une t. de 55° ; une levure ordinaire de brasserie de l'Est succombait pendant le même temps ; à 58° la levure résiste 15 minutes ; vers 63-65° la résistance de la levure ne dépasse pas q.q. minutes, probablement le temps nécessaire à l'équilibre des temp. Les essais étaient faits sur des cultures exemptes de spores. A 55° la levure est tuée après 60 à 65 minutes de chauffage. Tout dépend dans ces essais de la résistance de l'organe considéré, résistance qui peut être accrue ou diminuée suivant les conditions d'existence auxquelles a été acclimatée ou habituée la levure. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 394-396 ; Octobre. (*E. Sellier.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

G. Benz, *Sur le dosage des hydrates de carbone solubles dans les substances alimentaires.* — *Z. Untersuch. Nahrungs.-u. G. Mittel*, 1903, 7, 89-90; 15/1. Städt. Untersuchungsamt Heilbronn. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G. Guglielmetti et **V. Coppetti**, *Dosage de la glycérine dans le vin*. On évapore 50cc. de vin en présence de 2gr.,5 noir animal et 50gr. sable lavé; le résidu est mélangé à 5gr. de chaux vive pulvérisée. On épuise avec 50cc. d'alcool absolu, puis deux fois avec 25cc. de cet alcool; les liqueurs sont évaporées à 5cc.; on lave avec 5cc. d'alcool puis avec 30cc. d'éther, on agite, puis on filtre. Après le lavage, on évapore puis on pèse avec les précautions nécessaires. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 11 ; Janvier. (*G. Reverdy.*)

J. Toth, *Sur le dosage de la nicotine*. A la suite d'une contestation avec Pontag, l'aut. compare sa méth. de dosage avec celle de Kissling; il obtient des résultants très concordants.—*Z. Untersuch. Nahrungs. u. G. Mittel*, 1904, 7, 151 ; 1/2. Budapest. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Bellocq, *Albumines*. Afin de vérifier l'état de combinaison des différents éléments inorganiques du blanc d'œuf, l'aut. a procédé à des essais d'où il résulte : le blanc d'œuf est acide dans l'œuf frais et alcalin dans l'œuf rassis (œuf de 2-3 jours). Cette acidité est probablement de nature carbonique. Les phosphates, sulfates, la chaux des cendres d'œuf ne répondent pas à leur réactif dans le blanc d'œuf. — *A. ch. anal.*, 1903, 8, 450 ; Décembre. (*G. Reverdy.*)

Lindet, *Sur le choix d'un antiseptique destiné à conserver les échantillons de lait pour analyse.* Comme conclusion, l'aut. propose l'emploi soit du formol, soit du bichromate de potassium, qu'il est facile de déceler, le premier avec le diamidophénol, le second avec le nitrate d'argent, préalablement à l'addition ; afin de constater leur présence frauduleuse. — *A. ch. anal.*, 1903, 8, 447 ; Décembre. (*G. Reverdy.*)

M. Popp, *Recherches sur le dosage de la graisse d'après le procédé* Gottlieb-Röse. L'aut. préconise ce proc. de dosage de la graisse dans le lait comme le plus simple, le plus rapide et le plus exact. On verse 10cc. de lait dans une éprouvette graduée de 100cc. divisée en 1/2cc., puis 1cc. AzH^3, 10cc. d'alc., 25cc. d'éth. et 25cc. d'éth. pétr. complètement volatil à 60° C. On secoue vivement, laisse reposer 1h., et soutire avec un siphon dans un flacon jaugé en rinçant le siphon avec de l'éth. Après dist. et dessiccation, on dét. le p de la graisse. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 7, 6-12 ; 1/1. Milchwirtsch. Inst. Hameln. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Jean, *Essais sur la recherche du beurre de coco dans les beurres ; détermination de l'indice des acides volatils*. Dans le but de vérifier les assertions de M. Wauters, l'aut. a repris les expériences, tout en opérant non plus sur les ac. gras totaux, mais sur les ac. sol. dans l'eau. Il saponifie 5gr. de corps gras, puis ppte le savon en sol. aq. par le sulfate de magnésium. Le filtratum est acidulé par SO^4H^2, puis distillé et titré à la soude N/10. On distille également l'eau de lavage du savon magnésien et on titre de même. On dissout alors les acides gras volatils insolubles dans l'alcool et on titre ; enfin, en dernier lieu, on titre l'acidité du résidu des distillations. De cette suite d'opérations, il résulte qu'il a été titré : les ac. gras concrets insol. ; les ac. gras volatils sol. ; les ac. gras volatils insol. et les ac. gras non volatils sol. Du tableau résumant les résultats de l'auteur, il résulte que la totalité des acides passent dans les 200cc. distillés et que les acides gras non volatils solubles sont en quantité insignifiante dans le distillatum Cette méthode devrait remplacer celle de Reichert pour l'appréciation des acides volatils dont elle donne la valeur réelle Toutefois cette méthode ne permet pas de déceler avec certitude 10 °/o de beurre de coco dans les beurres. Cette addition peut être décelée par l'examen du point de saturation des acides du savon magnésien et l'abaissement de leur point de fusion ; toutefois il est nécessaire qu'il n'y ait point de margarine dans le mélange. — *A. ch. anal.*, 1903, 8, 441 ; Décembre. (*G. Reverdy.*)

Mecke, *Présence de beurre de coco dans le saindoux.* L'aut. a eu l'occasion d'examiner un échantillon de graisse de porc ayant eu les constantes suivantes : indice de réfraction — 2,6 ; indice d'iode 54.6 ; réact. D'HALPHEN, coloration brune faible ; réact. de WELMANS négative ; réact. du furfurol négative. En se basant sur ces résultats, on ne pourrait condamner le prod. en question ; il avait cependant une consistance moins dure que les graisses à indice d'iode similaire. Ce saindoux a été, par conséquent, fondu et soumis à l'action extractive de l'alcool et le liq. alcoolique a été évaporé après filtration. Le résidu présentait les constantes suivantes : indice d'iode 39,5 (!) ; indice de réfraction — 6,7 (!) ; indice de saponification 235. On peut donc conclure avec certitude à la présence de beurre de coco, falsification qui, selon l'aut., n'a pas encore été constatée dans les saindoux. — *Z. öffentl. Ch.*, **1904**, **10**, 8-9 ; 15/1, [4/11.03]. Stettin, Lab. Dr. Mecke und Dr. Wimmer. (*Willenz.*)

L.-M. Nash, *Sur l'analyse de l'huile de sperme.* Soumise à la saponification, l'huile de sperme fournit env. 40 % de résidu éth. consistant en un mélange d'alcools sol. dans l'alcool abs. L'huile minérale y est insol. Mais la solubilité dans l'alcool des matières non saponifiables provenant de l'huile de sperme n'est pas une preuve de l'absence d'huile minérale, attendu que les alcools provenant de l'huile de sperme communiquent à l'alcool éthylique la propriété de dissoudre aisément l'huile minérale. Si, au lieu de se servir d'alcool abs., on a recours à l'esprit de vin rectifié, la proportion d'huile minérale entrant en solution est très minime. — *Analyst*, **1904**, **29**, 3 ; Janvier. [2/12.03] Londres. (*Willenz.*)

C. Niegemann, *Sur le dosage des substances non saponifiables dans les huiles de lin.* Il résulte des rech. de l'aut. que les huiles de lin renferment en moyenne 1,35 % de subst. non saponifiables ; les huiles tout à fait supérieures en contiennent 1,97-2,02 %. Pour doser ces subst., l'aut. recommande la méthode d'ALLEN et THOMSON (*Ch. N.*, **1881**, **43**, 267 ; BENEDIKT-ULZER, 4 édit., p. 254). On chauffe au b.-m. 5gr. d'huile et 25cc. de lessive de soude alcoolique (80gr. NaOH p. l.) jusqu'à solidification et absence de toute odeur d'alcool. On dissout le savon dans une petite quantité d'eau bouillante et on verse dans un entonnoir séparateur d'env. 200cc., où on agite avec l'éth., *après complet refroidissement* de la solution de savon. On chasse l'éth. et on dessèche le résidu à 105-110°. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 97 ; 30/1. (*Willenz.*)

H. Witte, *L'application du dosage gravimétrique de la fécule selon* G. BAUMERT et H. BODE *à l'analyse de la farine et de la fécule commerciale.* — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, **7**, 65-77 ; 15/1. Chem. Inst. Universität Halle. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Pierre, *Analyse des apprêts et des encollages.* Supposons en présence : graisse, savon, glycérine, gélatine, amidon, dextrine, glucose, chlorure et sulfate de magnésium, chlorure et sulfate de zinc, kaolin, talc, carbonate de chaux. — On épuise à l'éther de pétrole par malaxage et dans le vase même de la pesée 30gr. de matière. L'éther évaporé donne la graisse qu'on identifie à la façon ordinaire. L'alcool à 95° agissant sur le résidu de la précédente opération dissout : savon, glucose, glycérine, $MgCl^2$ et $ZnCl^2$. On chasse l'alcool ; le résidu redissous dans l'eau bouillante est transvasé dans une boule à décantation où l'on ppte les acides gras du savon par HCl ; on les sépare par l'éther. Le résidu aqueux réuni aux eaux de lavage est porté à 250cc. ; sur 50cc. on dose la magnésie ; sur 50cc. on sépare le zinc. La glycérine se reconnaît à l'aspect sirupeux des liqueurs alcooliques ; elle se dose sur 100cc. de liqueur aqueuse débarrassée des ac. gras à l'état de savon de plomb ; la liqueur conc. est traitée par l'alcool éthéré, évaporée à 70°, le résidu pesé, puis porté à 150° et pesé, ce qui donne la glycérine par différence. Par épuisement à l'eau, le résidu de l'extraction à l'alcool abandonne la dextrine, qu'on dose après saccharification, et les sulfates. L'amidon se dose sur le résidu de l'opération précédente saccharifié.

Pour doser l'eau, la silice et l'alumine, on sèche 5gr., à 110° ; on incinère, puis on désagrège au carbonate de soude ; on reprend par HCl qui laisse la silice. L'alumine est pptée par l'ammoniaque. La formule $2SiO^2.Al^2O^3.2H^2O$ permet de transformer l'alumine en kaolin ; le reste de silice est calculé en talc d'après la formule $3MgO.4SiO^2.H^2O$.

La gélatine est dosée sur la sol. aq. provenant de l'épuisement de l'apprêt ; l'azote trouvé $\times$ 6,5 donne la gélatine. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 8-11 ; Janvier. (*G. Reverdy.*)

Pontio, *Analyse commerciale du caoutchouc manufacturé.* Article déjà paru au *Rép.*, **1904**, 4, 13. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 46. (*G. Reverdy.*)

Hans Friedenthal, *La détermination de la réaction d'une solution à l'aide des indicateurs.* En dehors des méthodes de la physico-chimie pour la mesure de la réaction d'une sol., l'emploi des indicateurs a l'avantage de pouvoir fixer cette dernière d'une manière exacte, si on les utilise judicieusement, et cela sans nécessiter d'appareils compliqués. L'aut. a donc étudié la coloration d'une série d'indicateurs, employés à une concentration fixe, soit en solution $1 \times 10^{-4}\,n$, lorsqu'ils sont présents dans une série de sol. d'acidité et d'alcalinité diverses. — Pour simplifier, l'aut., à la lumière de la théorie de la dissociation, exprime toujours la réaction en fonction de la conc. en ions $\overset{+}{H}$, même si la sol. est neutre ou alcaline ; au-dessous de la conc. $\overset{+}{H} = 1$ correspondant à l'acidité normale, toutes les sol. acides, neutres ou alcalines ont une conc. $\overset{+}{H}$ exprimée par une puissance négative de 1×10. — Ce point de vue admis, toutes les réactions peuvent se ramener suivant l'aut. à une échelle de 15 échelons dont le 1er — l'acidité maxima — est une sol. 2 *n*. en $\overset{+}{H}$, soit une sol. HCl 6,034 *n*., et le 15e la sol. le plus fortement alcaline, 3,8 *n*. KOH, ce qui correspond à $5 \times 10^{-15}\overset{+}{H}$.

En voici la reproduction : A. 6,034 *n*. HCl $= 2n\overset{+}{H}$; B.HCl $= 1,35$ *n*. $= 1n\overset{+}{H}$; échelon I : HCl 0,103 *n*. $= 1 \times 10^{-1}\overset{+}{H}$; II : HCl 0,01007 *n*. $= 1 \times 10^{-2}\overset{+}{H}$; III : HCl 0,001 *n*. $= 1 \times 10^{-3}\overset{+}{H}$; IV : 0,0001 *n*. HCl $= 1 \times 10^{-4}\overset{+}{H}$; V : 0,00001 *n*. HCl ou 0,00588 ac. borique $= 1 \times 10^{-5}H$; VI : 0,000001 *n*. HCl ou 0,000588 *n*. $H^3BO^3 = 1 \times 10^{-6}\overset{+}{H}$. VII : eau purissime $= 1 \times 10^{-7}\overset{+}{H}$, point de neutralité. VIII : KOH 0,000001 *n* ou 0,002 *n* aniline $= 1 \times 10^{-8}$. H; IX : 0,00001 *n*. KOH ou 0,204 $C^6H^5AzH^2 = 1 \times 10^{-9}H$; pour les derniers termes enfin, on a KOH 0,0001 *n*. $= 1 \times 10^{10}$ H; KOH, 0,001 $= 1 \times 10^{-11}$; KOH 0,01 *n*. $= 1 \times 10^{-12}H$; KOH 0,1 *n*. $= 1 \times 10^{-13}H$: KOH : 1,38 *n*. $= 1 \times 10^{-14}$; KOH 3,8 *n*. $= 5 \times 10^{-15}H$. La sol. la plus acide, c'est-à-dire la plus riche en ions $\overset{+}{H}$, est $HAzO^3 = 5,873$ *n*. (D = 1,1946); le degré de dissociation étant 0,354, cette solution est 2,08 *n*. en $\overset{+}{H}$. — On verra dans le mémoire de l'aut. le tableau des réactions colorimétriques correspondant aux différents échelons de l'échelle pour une vingtaine d'indicateurs et aussi les indications de l'aut. relativement à la réaction des liquides organiques étudiés par le physiologiste. A retenir aussi peut-être le tour de main suivant pour préparer des sol. de concentrations $\overset{+}{H}$ connues aux environs de la neutralité; on fait des mélanges en proportions croissantes d'une sol. *n*/10 NaH^2PO^4 et d'une sol. *n*/10 Na^2HPO^4; la première est faiblement acide, la seconde faiblement alcaline; la première est environ $5 \times 10^{-5}\overset{+}{H}$, la seconde $1 \times 10^{-9}\overset{+}{H}$—. L'étude de ce mémoire fournira des indications utiles aux chimistes. — *Z. f. Electroch.*, 1904, 10, 113-119; 19/2; [14/1]. Berlin. (*O. Dony.*)

A. Leys, *Méthode de recherche des fluorures et autres antiseptiques dans les beurres.* Les antiseptiques employés pour la conservation des beurres sont généralement sol. dans l'eau; on les recherche dans l'eau de fusion. Pour avoir une indication rapide sur la présence ou l'absence de fluorures, au lieu d'évaporer cette eau, et de les rechercher dans le résidu, l'aut. clarifie l'eau de fusion, toujours trouble, par addition d'une sol. aq. bouillante d'ac. picrique à 2 °/₀ qui ppte les matières albuminoïdes et ne solubilise pas le phosphate de chaux en suspension. Le filtrat limpide, mais coloré en jaune, traité par une sol. de sel de calcium, se trouble surtout à l'ébull. par formation de fluorure de calcium, s'il renferme des fluorures. La recherche des fluoborates et des fluosilicates alcalins s'exécute de la même façon.

L'aut. conseille d'employer comme réactif calcique le citrophosphate de chaux obtenu par addition de phosphate de chaux ppté à une sol. d'ac. citrique à l'ébull. Le réactif additionné de quelques gouttes de formol se conserve bien. Si la présence de fluorure a été signalée par ce procédé, la caractérisation du fluorure par les méthodes ordinaires se fait sur les cendres. — *J. Pharm. Chim.*, 1904, 19, 238-242; [1/3]. (*H. Leroux.*)

Léon Débourdeaux, *Dosage des chlorates, bromates et iodates.* $HClO^3$ détruit l'ac. oxalique dans une liqueur renfermant 12^{cc} H^2SO^4 °/₀; il se forme HClO, H^2O et CO^2. Dans les mêmes conditions $HBrO^3$, HIO^3 mettent Br ou I en liberté, et il se forme H^2O et CO^2. Il faut opérer en présence de $MnSO^4$ pour avoir des réact. quantitatives. On opérera pour le dosage comme pour celui de l'Az nitrique par $H^2C^2O^4$. Pour éviter l'action de $KMnO^4$ sur les halogènes, on doit opérer le dosage en présence de leurs pptés argentiques obtenus avec $AgAzO^3$, après élimination de Ag, à cause de la formation de $AgIO^3$ qui fausserait les résultats en compliquant la réact. — *C. r.*, 1904, 138, 147-148; [18/1*]. (*A. Granger.*)

MATIÈRES ALIMENTAIRES, FALSIFICATIONS

L. Lindet, *Etude sur quelques pains anciens.* Mém. paru aux *C. r.*, 1903, 137, 664; analysé dans *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1903, [3], 29, 1148-1151; 5/12. (*A. Granger.*)

A. Scala, *Les vesces dans les farines de blé et dans l'alimentation humaine.* D'après les analyses de l'aut. les vesces ont une valeur alimentaire considérable et ne sont pas toxiques; on peut donc les mélanger au blé dans certaines proportions. L'aut. donne une méthode pour déceler et déterminer la farine des légumineuses dans celle du blé, fondée sur la solubilité de la légumine dans l'eau salée. — *Staz. Sperim. Agrarie*, 1903, 36, 695-716. Rome, Inst. d'hygiène de l'Univ. (*Rossi.*)

K. Leudrich, *Sur les fruits colorés de légumineuses.* Etude anatomique et chimique des pois jaunes et verts, surtout au point de vue de la coloration artificielle et de l'addition de talc. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 7, 1-5; 1/1. Staatl. Hygien. Inst. Hambourg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

R. Otto et **B. Tolmacz**, *Recherches sur un nouveau conservateur pour jus de fruits « Werderol »* Simple sol. d'ac. formique à 10 °/₀ parfumée par une essence de fruit (framboise) et colorée par la framboise. — *Z. Untersuch. Nahrungs u. G. Mittel*, 1904, 7, 78-81; 15/1, [Déc. 1903]. Chem. Abt. Versuchs St. Kg. pomolog. Inst. Proskau. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Principales falsifications observées en Belgique en 1903 par les agents du gouvernement. Lait mouillé ou écrémé, beurre falsifié par des graisses étrangères ou de l'eau, huile d'olives additionnée d'huile de sésame, d'arachide ou de coton, café enrobé avec des hydrocarbures, bière avec saccharine

ou avec ac. salicylique, fromage avec fécule, etc. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), 1903, 383-384; Déc. (*A.-J.-Vandevelde.*)

Résultats de l'inspection des beurres aux frontières en 1903. Documents relatifs au beurre venant des Pays-Bas et de France. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), 1903, 385-387; Déc. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Surveillance exercée par les administrations communales sur le commerce des denrées alimentaires. Documents concernant les villes de Bruxelles (1902), Anvers (1902), Liège (1902), Gand (1902), Courtrai (1902), Charleroi (1902), Bruges (1902), Ixelles (1902-1903). — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), 1903, 389-393; Déc. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Principales falsifications observées à l'étranger en 1903. Documents généraux réunis pour les princ. prod. alimentaires. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), 1903, 394-400; Déc. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

62.

BACTÉRIOLOGIE, HYGIÈNE, DÉSINFECTION

Nestor Hecq, *La fermentation visqueuse du pain.* Parmi les fermentations visqueuses une des plus intéressantes est celle qui attaque le pain, après la cuisson, la mie se putréfie, s'étire en longs filaments. D'après certaines recherches, ainsi que d'après celles de l'auteur, le remède préventif, consisterait dans l'emploi d'un liquide acide, au moment de la panification, pour 100 k. de farine, 2 à 2,5 litres de vinaigre. — *Bulletin de l'agriculture*, 1903, 19, 678-682. (*R. Broquet.*)

J.-W. Bouska, *Etudes sur l'antagonisme entre les bactéries du groupe des ferments lactiques, et celles du groupe du Bacillus subtilis.* Le dév. des deux organismes est rapide dans les premières heures, mais les ferments lactiques se mult. plus rapidement. Après quelque temps la croissance du *B. subtilis* est devenue impossible. — *Rev. gén. du lait*, 1903, 3, 1-11; 15/10. Lab. Bact. des Etabliss. fédéraux au Liebefeld à Berne. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W. Rullmann, *Sur la destruction des bacilles tuberculeux dans le lait chauffé.* Cette destruction n'est obtenue au cours de la pasteurisation qu'à la cond. de chauffer au moins 30 min. à 65°C. Un chauffage d'une h. à 65° ne modifie pas le goût du lait, ni l'activité des enzymes, en agitant suivant le proc. de GERBER. — *Rev. gén. du lait*, 1903, 3, 15-16; 15/10, [28/7]. Hyg. Inst. Univ. Munich. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H.-L. Russel et **E.-G. Hastings**, *Influence des procédés utilisés pour rendre efficace la pasteurisation du lait.* Commu. faite au 11e Congr. intern. d'hygiène à Bruxelles, Sept. 1903. — *Rev. gén. du lait*, 1903, 3, 34-39, 30/10 et 49-56, 15/11. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F.-C. Harrison et **W.-T. Connel**, *Comparaison de la teneur en bactéries dans les fromages conservés à des températures différentes.* Le fromage normal renferme le max. de bact. après un jour, jusqu'à 625 millions par gr. A mesure que le fromage vieillit, ce nombre dim. La dim. est plus lente quand on conserve à la glacière; ce facteur de dim. lente contribue à améliorer l'arome du fromage. Pendant la maturation les ferments lactiques ont le rôle prépondérant; leur activité et leur nombre dim. avec le temps. L'arome dépend surtout de la déc. de la caséine; cet arome est optimal pour les fromages conservés au froid, et dim. à mesure que la t. de conservation augm. Les microbes prod. des gaz, peptonifiants ou indifférents sont peu nombreux ou absents. La prés. de certains microbes (tels que *Proteus*) nuisibles prod. qq. fois de mauvais goûts. — *Rev. gen. du lait*, 1903, 3, 80-85, 30/11; 103-111, 15/12; 126-137, 30/12; 1904, 3, 150-155, 15/1; et 173-180, 30/1. Bact. Lab. Ontario Agric. Coll. and Exp. Stat., Guelph, Canada et Path. Lab. Queen's Univ. Kingston, Canada. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

M. Heuseval et **G. Mullie**, *Pasteurisation du lait; conditions à observer et procédés techniques à adopter pour détruire les microbes pathogènes du lait, sans compromettre la qualité et la valeur des produits.* Rapport prés. au 11e Congr. intern. d'hyg., Bruxelles, Sept. 1903. — *Rev. gén. du lait*, 1903, 3, 73-80, 30/11; 97-103, 15/12; 121-126, 30/12. Stat. laitière Gembloux et Ec. vétérinaire, Cureghem. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C. Gorini, *Sur la classification des bactéries du lait au point de vue de la laiterie.* — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 169-172; 30/1 [Nov. 1903]. Milan. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE AGRICOLE

A. Stutzer, *Progrès réalisés dans le domaine de la chimie agricole en 1903.* I. Sol. II. Culture des plantes. III. Physiologie végétale. IV. Pathologie végétale. V. Engrais. VI. Matières alimentaires pour bétail et alimentation. VII. Méthodes analytiques. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 149-52; 17/2. (*Willenz.*)

M. Berthelot, *Recherches sur l'émission de la vapeur d'eau par les plantes et sur leur dessiccation spontanée.* La déperdition de l'eau et la dessiccation spontanée à la t. ordinaire, des végétaux étudiés dans le mém. (*Festuca*) tendent vers une limite suivant une loi de proportionnalité du poids de l'eau éliminable demeurant à chaque instant dans la plante. Tant que la perte ne dépasse pas une certaine proportion, la plante peut reprendre de l'humidité, si la durée n'a pas été trop prolongée, sous forme d'eau liquide ou liquéfiable. — *C. r.*, 1904, 138, 16-29; [4/1*]. Meudon, Station de chimie. (*A. Granger.*)

86

J. Dumont, *Sur la répartition de la potasse dans la terre arable.* Les expériences ont été faites sur le sol du champ de Grignon; elles montrent que 5/6 de KOH se retrouvent dans les éléments fins et que l'argile seule en prend la cinquième partie. Les engrais potassiques se montrent généralement inefficaces sur les sols comme celui de Grignon riches en éléments fins; ils agissent favorablement sur les sols granitiques riches en potasse passive, pauvres en éléments fins. — *C. r.*, 1904, 138, 216-217; [25/1*]. (*A. Granger.*)

Jean Henry, *Marche de l'absorption de l'azote par les céréales.* D'après les expériences de l'aut. il résulte, que l'absorption de l'Az. loin d'être uniforme pendant toute la période de végétation, présente des variations d'intensité très marquées. Pour le froment deux périodes d'absorption, maximum du 7 au 17 mai et au moment de la formation du grain. Pour le seigle du 19 au 29 avril et au moment de la formation du grain. Quant à l'escourgeon, son maximum d'absorption se présente au moment de l'épiage du 12 au 26 juin. — *Bulletin de l'Agriculture*, 1903, 19, 154-156, Institut agricole de l'Etat à Gembloux. (*R. Broquet.*)

H.-W. Wiley, *La disparition du sucre réducteur dans la canne.* On a remarqué que le rapport du sucre réducteur au saccharose diminue pendant la croissance au fur et à mesure que l'on se rapproche de la maturité; mais toute détérioration de la plante, due à une longue conservation au delà de la maturité ou à des dégâts causés par la gelée, tend à renverser la règle précédente et à augmenter la teneur en sucre réducteur au détriment du saccharose. Il s'ensuit que, pendant une vie normale, le rapport passe par un minimum. L'aut. a constaté sur des cannes cultivées en Floride que ce minimum peut descendre jusqu'à disparition complète du sucre réducteur, la canne ne contenant que du saccharose. Il considère qu'il s'est trouvé en présence d'un exemple de cycle complet de végétation de la canne favorisée par des conditions météorologiques convenables. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 363-365; Octobre. (*E. Seltier.*)

H. Pellet, *De la disparition du sucre réducteur dans la canne à sucre.* L'aut. commente le travail de WILEY analysé ci-dessus; il rappelle qu'en 1838 PÉLIGOT a trouvé que le jus des cannes de la Martinique arrivé à parfaite maturité ne contient pas de sucre incristallisable. Il a vérifié le même fait sur des cannes cultivées en Egypte. Ces cas sont tout à fait particuliers; la canne qui parvient aux moulins contient habituellement 1 à 3 % de réducteurs du sucre pour les bonnes cannes dans les bonnes années, on a souvent 5 à 7 % et même 10 à 15 % au début de la coupe ou après une longue végétation; les altérations par la gelée ou une haute température ont le même effet. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 485-486; Novembre. (*E. Sellier.*)

G. Gimel, *Sur le traitement des vinasses de distillerie de mélasse en vue d'obtenir un engrais potassique riche en azote.* La vinasse est concentrée à 30-35°B.; on ajoute de la chaux vive, environ 40 à 50gr. par litre, et distille rapid. Le distillat contient une partie de l'azote sous forme d'ammoniaque et d'amine qu'on fixe par HCl. Les chlorhydrates sont décomposés à 325° pour donner un mélange d'ammoniaque, de triméthylamine et de chlorure de méthyle. Ce dernier est recueilli dans un gazomètre et liquéfié pour être livré au commerce. Au résidu de la prem distillation, on ajoute SO^4H^2 pour ne pas dépasser la neutralité, sépare le ppté par décantation ou turbinage et concentre jusqu'à dessiccation complète. Dans ce processus, la glycérine ayant subi le traitement à la chaux à t. élevée, s'est en grande partie décomposée, après traitement à SO^4H^2, on enlève la presque totalité de ce qui reste. La matière minérale est un mélange de SO^4K^2, SO^4Na^2, SO^4Ca; l'aut. conseille d'y mélanger AzH^4Cl obtenu. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 510-513; Novembre. (*E. Sellier.*)

E. Monaco, *Sur l'emploi des roches leucitiques comme engrais.* Recherches sur l'action de plusieurs substances sur les roches leucitiques, en relation avec leur emploi comme engrais potassique. — *Staz. Sperim. Agrarie*, 1903, 36, 577-583. Portici. Ecole royale sup. d'agric. (*Rossi.*)

A. Bruttini, *Sur une nouvelle falsification des engrais chimiques.* L'aut. a analysé des engrais chimiques phosphatés et azotés, qui avaient été mélangés avec des résidus des salines. — *Staz. Sperim. Agrarie*, 1903, 36, 584-590. Trapani. (*Rossi.*)

L. Marcas, *L'appréciation de la qualité du travail des appareils d'extraction du beurre.* Méth. de dosage de la graisse dans les arrière-prod. de la laiterie, basée sur l'extraction au moyen de papier. — *Rev. gén. du lait*, 1903, 3, 12-15; 15/10. Inst. agric. Etat à Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

R. Lezé, *Note sur le caillement du lait.* — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 145-149; 15/1. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Beau, *Sur la constitution physique du beurre.* Extérieurement le beurre se présente sous trois états, opaque (goût inf. et saveur souv. amère) clair (en gén. qual. sup.), marbré ou bariolé (goût souv. fin, souv. un peu amer) Le beurre opaque a la teneur max. en eau, et laisse écouler le moins de sérum; le beurre clair a le moins d'eau. Au microsc. le beurre clair renferme moins de gouttelettes, mais des gouttelettes plus grosses que le beurre opaque. La faculté de suinter du sérum plus facilement chez le beurre clair et le beurre marbré que chez le beurre opaque, réside précisément dans la variation de grandeur des gouttelettes. — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 224-228; 28/2; 247-252, 15/3. Ec. nation. d'Ind. laitière de Poligny (Jura). (*A.-J.-J. Vandevelde.*)



Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

T.-E. Thorpe, *Thermostat simple pour servir dans l'examen réfractométrique des huiles et matières grasses.* Voyez *Proc.*, 1904, 20, 12; 30/1. — *Soc.*, 1904, 85, 257-259; Février. Londres, Government Laboratory. (*Ed. Salles.*)

A. Peter, *Sur un chauffage électrique simple des étuves.* — *C. B. Bakt. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, 1904, 11, 686-688; 15/3. Bakt. Lab. Molkereischule Rütti. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

H. Landolt et **W. Ostwald**, *Cinquième communication de la Commission pour la fixation des poids atomiques.* Réponse à un article de WINKLER (*Chem. Ztg.*, 1903, 27, 918) publié sous le titre « Poids atomiques internationaux pour 1903 ». Les aut. rappellent qu'étant donné que lors du vote de la Commission internationale des poids atomiques 40 membres se sont prononcés pour $O = 16$ tandis que 7 seulement se sont prononcés contre, il n'y a que le poids atom. de O qui puisse servir de base internat. pour la fixation des poids atom. — *B.*, 1903, 36, 3759-3766; [5/11]. Berlin et Leipzig. (*G. Laloue.*)

Julius Meyer, *Le poids atomique du Fluor.* — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 36, 312-324; 16/9. (*A. Granger.*)

Harry C. Jones, *Poids atomique du lanthane.* L'aut. part du sulfate de La. Il relève les critiques faites au sujet de l'acidité et vérifie qu'avec le méthylorange, comme indicateur, la solution de sulfate ne semble pas plus ac. que H^2O distillée sur CrO^3, puis $Ba(OH)^2$. Il pèse l'oxyde calciné dans un creuset de Pt et trouve que la moyenne de cinq déterminations est 138,80 au lieu de 138,77 qu'il avait trouvé précédemment et de 139,04 qu'avaient obtenu BRAUNER et PAVLICEK. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 36, 92-99; 23/6. Baltimore, John Hopkins University. (*A. Granger.*)

G. Barger, *Méthode microscopique pour déterminer les poids moléculaires.* Voyez *Proc.*, 1904, 20, 98; 30/1. — *Soc.*, 1904, 85, 286-324; Février. Heine Hill; Wellcome physiological research Lab. (*Ed. Salles.*)

G. Oddo et **M. Tealdi**, *Cryoscopie des composés halogénés des éléments en solution dans l'oxychlorure de phosphore.* Les aut. ont fait des expériences cryscopiques avec un grand nombre de composés halogénés, en employant l'oxychlorure de phosphore comme dissolvant. Quelques-uns des composés étudiés, ainsi que les chlorures et les bromures alcalins et alcalino-terreux, sont insol. dans l'oxychlorure de phosphore. D'autres forment des composés doubles avec le dissolvant; les aut. ont obtenu les composés $BBr^3.POCl^3$; $AlCl^3.POCl^3$; $2SnCl^4.POCl^3$; $SbCl^5.POCl^3$; $2MgCl.POCl^3$. Parmi les composés halogénés solubles dans l'oxychlorure de phosphore sans altération, les composés au maximum sont dissociés, de sorte que l'on trouve un poids moléculaire qui est la moitié de la théorie: p. exemple $AuCl^3$, PCl^5, PBr^5, $BiCl^3$, $BiBr^3$, ICl^3, $FeCl^3$, $PtCl^4$. Pour les autres composés étudiés, on trouve en général le poids mol. théorique.— *G.*, 1903, 33, [II], 427-449; 20/1.04. Cagliari, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

W. Spring, *Sur la diminution de densité qu'éprouvent certains corps à la suite d'une forte compression et sur la raison probable de ce phénomène.* La compression ne dim. le vol. d'un corps solide que si ce dernier ne peut pas fluer, c.-à-d. changer d'état mol. L'aut. admet que l'état solide vrai est dû à une formation ou à une struct. mol. incompatible avec des déformations sensibles ou avec un déplacement latéral notable des mol. Ce serait l'état de condensation maximum de la mat., donc l'état renfermant le moins d'énergie disponible, l'état de plus grande stabilité. Si un effort mécanique s'exerce sur ce solide vrai et s'il dépasse la résistance qu'il peut opposer, la déformation forcée doit être subordonnée à un changement de structure int. Un corps passant pour être à l'état solide ne serait pas nécessairement homogène, mais formé de particules à l'état solide vrai, qui se trouveraient dans un réseau de mat. ayant les qual. d'un corps liq. notamment la faculté de fluer. On remarque ainsi que la structure crist. d'un métal disp. dans une certaine mesure par les déformations mécaniques (Bi, Sn, Zn, etc.). — *Bl. Acad.* (Bruxelles), 1903, 1066-1082; 5/12 [Nov.], et *Rec.* (Pays-Bas), 1904, 23, 1-15. Liège, Inst. de Chimie gén. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

1. Les extraits paraissant dans le *Répertoire* étant sans exception rédigés spécialement à son usage, leur reproduction *même avec indication de source*, est interdite.

Rudolf Schenck et **E. Eichwald**, *Sur les cristaux liquides*. Critique du travail publié par Rotarski (*B.*, 36, 3158) et des conclusions que Tammann a tirées depuis de ce dernier travail. Les aut. soutiennent qu'on ne se trouve pas simplement en présence d'émulsions de 2 liquides qui se mélangent complètement à plus haute température. — *B.*, 1903, 36, 3873-3877 ; [10/11]. Chem. Inst. Univ. Marburg. (*G. Laloue.*)

F.-S. Kipping et **A.-H. Solway**, *Disposition dans l'espace de groupes combinés avec un atome d'azote trivalent*. Voyez *Proc.*, 1904, 20, 21/2. — *Soc.*, 1904, 85, 438-455 ; Mars. Nottingham, University College. (*Ed. Salles.*)

J.-B. Goebel, *Modification de l'équation de* van der Waals. L'étude de l'aut. a pour but l'établ. d'une équation représentant plus exact. l'état des gaz que celle de van der Waals ($p = \frac{RT}{v-b} - K$ le terme dimin. K étant dû comme on le sait à l'attraction moléc.). Pour cela il cherche à dét. approx. l'influence du volume moléc sur le terme K et est amené à proposer l'équation (1) $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{A}{(v-\alpha)^2}$ où $b = b^0 - b^1 p$. Les constantes R, a, α, b^0, b^1 se laissent déterminer d'après la théor. de van der Waals pour une série de gaz, de telle sorte que l'équation dans de grandes limites de temp. et de volume redonne d'une façon satisf. la pression p (t et v nat. supposés connus). Les valeurs critiques T_c, p_c, v_c solutions des trois équations (1), $\frac{dp}{dv} = 0$, $\frac{d^2p}{d^2v} = 0$, concordent bien avec les val. trouvées par l'expérience. L'aut. donne dans une table les val. des const. et des val. critiques tirées des équations, pour les gaz : CO^2, C^2H^4, Az^2O, Az, O, air. — *Ph. Ch.*, 1904, 47, n° 4, 471-489 ; 15/3. Mayence. (*A. Beltzer.*)

A. Findlay, *Courbes de points de congélation d'isomères dynamiques : thiocyanate d'ammonium et thiocarbamide*. Les conclusions de ce travail sont les suivantes : la courbe pour les deux corps, le premier de F. 149° et le second de F. au-dessus de 177°, est très simple et consiste en deux branches dont l'intersection a lieu pour un point eutectique (104°,3). Le point de congélation naturel est 114-115°, la forme solide stable étant le thiocyanate d'ammonium. On ne peut tirer ni de la courbe de point de congélation, ni de celle de refroidissement, ni de l'analyse de la phase solide, aucune indication concernant la formation d'un composé de thiocyanate et de thiocarbamide à des t. voisines de la courbe des points de congélation.

Aucun effet thermique n'accompagne la transformation du thiocyanate en thiocarbamide et vice-versa. Les *limites de stabilité* des isomères dynamiques (y compris les formes desmotropiques) sont définies comme étant le point de congélation ordinaire et le point eutectique pour les formes stables et instables respectivement. — *Soc.*, 1904, 85, 403-412 et *Proc.*, 1904, 20, 49-50; 11/3, Mars. Birmingham, University Chemical Dep. (*Ed. Salles.*)

H.-M. Dawson, *Formation de periodures dans les solvants organiques*. Etude de la formation de periodures de potassium dans des solvants organiques, en déterminant la composition de telles sol. sat. soit à l'aide de l'iodure de potassium, soit de l'iode. Il se formerait KI^9. — *Proc.*, 1904, 20, 54-55 ; 11/3 et *Soc.*, 1904, 85, 467-476 ; Mars. Leeds, Yorkshire College. (*Ed. Salles.*)

W. Richards et **Fr. Bonnet**, *L'équilibre hydrolytique variable du sulfate de chrome dissous*. Les aut. montrent que le rendement direct en sulf. de chrome violet, en partant de l'anhydr. de l'ac. chromique, est très augmenté quand la réaction réductrice a lieu à basse température. (Proc. de Traube.)

L'acide formé par l'hydrolyse est mis en évidence par la dialyse et peut être isolé par un mélange d'alcool et d'éther. Avec l'aide de l'inversion du sucre, ils trouvent que l'état final et la vitesse de l'hydrolyse dépendent de la temp. Un excès d'acide hâte la formation du sel violet et retarde la form. de sel vert. On atteint un résultat constant à 100° si la sol. sat. avec l'hydroxyde de chrome a le rapport atomique $\frac{Cr}{SO^4}$; à 20° le rapport est $\frac{Cr^2}{(SO^4)^3}$. Des recherches sur la vitesse de transport des ions prouvent que, dans la sol. du sel vert, aucun anion ne contient de chrome. De toutes les exp. les auteurs concluent à l'exist. d'un sel vert basique dans lequel 47 % du radical acide est remplacé par le groupe hydroxyle, l'acide en liberté est H^2SO^4, non un ac. complexe ; la formule de ce sel n'a pu être établie. — *Ph. Ch.*, 1904, 47, n° 1, 28-51 ; 26/1. (*A. Beltzer.*)

C.-S. Hudson, *Solubilité réciproque de la nicotine dans l'eau*. Si on laisse refroidir un mélange d'eau et de nicotine, on trouve (p. ex. dans le cas de proportions égales) qu'à partir de 205° la sol. se sépare en deux couches ; la nicotine forme la couche supérieure. Au-dessous de 90°, la nicotine tombe en dessous ; à 64°, la sol. devient de nouveau homogène. A 90°, une sol. sat. de nicotine dans l'eau a le même poids spéc. qu'une solut. sat. d'eau dans la nicotine. La forte contraction et le dégag. de chaleur dont est accompagné le mélange, d'autre part les propr. optiques font admettre la formation d'un hydrate dont la déc. dans l'interv. de temp. ci-dessus serait la cause de ce phénom. curieux. — *Ph. Ch.*, 1904, 47, n° 1, 113-115 ; 26/1. Goettingen, Königl. Univers. Inst. f. anorg. Chem. (*A. Beltzer.*)

Erich Brunner, *Vitesse des réactions dans les systèmes hétérogènes*. Au moyen d'un vase muni d'un agitateur en verre dont les ailettes passent sur le corps dont on veut étudier la vitesse de solution ou de réaction avec un corps dissous, l'aut. calcule la constante A donnée par la formule théor. $\frac{dc}{dt} = \frac{A}{v}(C-c)$ [c = conc. de la sol., v vol., C conc. de la sol. sat.]. A est trouvé prop. à la puissance

2/3 de la vit. d'agitation. Le résultat le plus important du travail est que la const. pour la dissol. d'un corps dans l'eau $A = \frac{\nu}{\Delta t} \log. \frac{C-c^1}{C-c^2}$ (entre 2 dét. c^1 c^2) et celle pour une réaction entre la dissol. et un corps solide ($A = \frac{\nu}{\Delta t} \log. \frac{C^1}{C^2}$) sont égales si, dans le 2e cas, une sol. de la matière qui se dissout, d'après le premier cas entre en réaction chimique. Par ce fait, la vitesse d'une réaction chimique dépend complètement d'un phén. physique. — *Ph. Ch.*, 1904, 47, nº 1, 56-102 ; 26/1. Goettingen, Phys. chem. Inst. (*A. Beltzer.*)

Hans Euler, *Sur la théorie de la catalyse.* L'aut. établit par des considérations théor. le résultat suivant, déjà énoncé par M. Kullgren : « Dans la variation de la vitesse d'inversion du sucre avec la temp., il serait prouvé pour la 1re fois que le changement de la vitesse des réactions avec la temp. est ramené à un changement des rapports de dissociation des corps réagissants. » — *Ph. Ch.*, 1904, 47, nº 3, 353-356 ; 1/3. Stockholms Högskola, Physik. Institut. (*A. Beltzer.*)

P. de Heen, *Note sur la texture gyrostatique et fibreuse des gaz.* — *Bl. Acad.* (Bruxelles), 1904, 69-70 ; 9/1. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Théodore William Richards et **Roger Wells**, *Le « Néphélomètre », appareil pour reconnaître et estimer les précipités opalescents.* Cet appareil est destiné à déterminer les pptés opalescents dans la proportion de 1 à 2mgr. par litre. La plupart des essais ont été faits avec le chlorure d'argent, mais la méthode peut s'appliquer à un grand nombre d'autres substances. Cette méthode repose sur le fait que ces pptés réfléchissent la lumière et que l'intensité de la lumière réfléchie est fonction de la quantité de ppté, les autres conditions restant constantes. — *Am*, 1904, 31, nº 3, 235-243 ; Mars. (*E. Theulier.*)

P. de Heen, *Conception nouvelle du zéro absolu.* — *Bl. Acad.* (Bruxelles), 1904, 66-69 ; 9/1. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Otto Liebknecht et **Erling Nilsen**, *Une nouvelle méthode pour la détermination du point de solidification des électrolytes fondus.* Le principe de la méth. repose sur la mesure de la variation de résistance des masses fondues pendant leur refroidissement. La pratique de cette mesure se fait selon la méth. décrite par Kohlrausch. — *B.*, 1903, 36, 3718-3721, [2/11]. Lab. de l'ancienne maison Rössler, Francfort. (*G. Laloue.*)

F. Haber et **H. Russ**, *Sur la réduction électrochimique.* En étudiant la réduction du nitrobenzène et du paranitrophénol dans un alcali, les aut. vérifient la loi exprimée par Haber, jusqu'aux écarts déjà trouvés par celui-ci. Cette loi, déduite de la formule de Nernst et de la théor. cinétique des réactions, est : $= E \frac{RT}{2} \log. \frac{I}{C - \text{dépolarisateur}}$ — constante [C, concentration ; I, intens. du courant], tandis que l'on trouve : $E = x \frac{RT}{2} \log \frac{I}{C - \text{dépol.}}$ — constante, où x est toujours plus grand que 1. La valeur de x, supposée d'après Haber dépendre de la surf. des corps réagissants, et qui serait alors 3/2, ne se trouve pas confirmée ; x dépend aussi d'un cas à l'autre des propriétés variables des électrodes. Les aut. étudient ensuite l'équil. du système : quinone $+ 2HI = I^2 +$ hydroquinone (1) ; puis l'équil. et le coeffic. de la temp. des deux réactions : quinone $+ H =$ hydroquinone (2) ; $I + H = HI$ (3) : La 1re réaction conduit lentement à un équil. chimique et à une vitesse mesurable ; par conséquent une des deux réactions partielles dont le couple électrochimique donne la réaction totale (1) doit être lente. C'est la réaction (2), tandis que (3) a une vitesse infinie. — L'électrode : quinone-hydroquinone fut polarisée et ses propriétés pour de faibles concentr. furent trouvées en accord avec les déduct. théor. d'Haber. La polarisation de l'électr. I-HI donne des résultats tout différents déterminés uniquement non par la vitesse des réactions, mais par la vitesse de diffusion. — *Ph. Ch.*, 1904, 47, nº 3, 257-335 ; 1/3. Chem. Tech. Inst. d. Techn. Hochschule, Karlsruhe. (*A. Beltzer.*)

L. Sauer, *Electrodes normales.* L'aut. étudie les électrodes suivantes : Hg-HgCl 1/1-KCl normal; Hg-HgCl 1/10-KCl norm.; Hg-HgCl 1/1-HCl norm.; Hg-HgCl 1/10-HCl norm.; $Hg\text{-}Hg^2SO^4$ 1/1-H^2SO^4 norm.; $Hg\text{-}Hg^2SO^4$ 1/10-H^2SO^4 norm., et prouve que d'un opérateur à l'autre la force électrom. ne varie en moyenne que de 0,1 millivolt, sauf pour la 3e (2 milliv.) Ces électrodes très faciles à construire donnent imméd. une force électromotrice constante. Il vérifie par la variation de la force électrom. qu'un corps très désagrégé a une plus grande solubilité qu'un corps formé de grains assez gros. Il compare les électrodes entre elles et calcule leur valeur en admettant que l'électrode Hg-HgCl 1/1-KCl normal = 0,56 v. — *Ph. Ch.*, 1904, 47, nº 2, 158-184, 9/2. Leipzig, Physik. Chem. Institut. (*A. Beltzer.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

F. Grafenberg, *Contribution à l'étude de l'ozone.* L'aut. a étudié la formation de l'ozone dans l'électrolyse de HF. La teneur en ozone augmente avec la densité du courant sans lui être proportionnelle. Dans la seconde partie du mém., l'étude du potentiel d'oxydation de l'ozone a montré que l'ozone à 10 % avec H donne 1,65v.. Des mesures on a déduit une nouvelle théorie de la formation

de l'ozone et admis l'existence d'acide ozonique libre H^2O^4 comme très vraisemblable. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 36, 355-379; Septembre. (*A. Granger.*)

R. Kremann, *De l'influence de la nature des électrolytes et des matières des électrodes sur la formation de l'ozone.* La formation de l'ozone en solut. sulfurique se fait mieux avec du PbO^2 qu'avec Pt. H^2SO^4 semble le meilleur électrolyte pour la formation de l'ozone. Avec des électrodes en PbO^2, c'est H^3PO^4 qui se montre l'électrolyte le plus favorable; c'est H^2CrO^4 pour des électrodes en Pt. En solut. aqueuse potassique, on n'a formation d'ozone avec des électrodes de Pt. qu'aux basses t. La concentration à 1 mol. pour 1.000cc. est la meilleure. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 36, 403-411; Septembre. (*A. Granger.*)

Friedrich Warschauer, *Contribution à l'étude des métaphosphates.* En ajoutant CuO à une solut. de H^3PO^4 on obtient une masse bleue; il faut employer environ 5 % de H^3PO^4 de plus que nécessite l'équation : $CuO + 2\ H^3PO^4 = Cu^2P^2O^6 + 3\ H^2O$. On chauffe au b.-m., puis on élève la t. au bain de sable. Ensuite on chauffe dans un vase de Pt jusqu'à 448°, Eb. de S. La masse refroidie est lavée avec de l'eau acidulée par $HAzO^3$. Le sel obtenu est insol. dans H^2O et n'est pas attaqué par les ac. sauf par H^2SO^4; ce dernier le transforme en orthophosphate. Avec le sel réduit en poudre fine on arrive à une attaque complète du sel par H^2S (avec un dispositif approprié), alors que FLEITMANN croyait pouvoir tirer de la non-altérabilité apparente du composé un caractère distinctif d'avec le pyrophosphate. En traitant de même H^3PO^4 par $BaCO^3$, on obtient un sel qui, chauffé comme précédemment, donne BaP^2O^6. Avec $Al^2(OH)^6$ et H^3PO^4, on obtient des cristaux tétraédriques après chauffe à 400° et lavage. On n'est arrivé ni avec AzH^3, ni avec NaOH, à décomp. ce sel pour en établir la structure; par analogie, on l'a considéré comme un hexamétaphosphate. Suivant que l'on élève la t. au-dessus de 400°, ou qu'on la laisse inférieure à cette t., on a 2 sels différents. Le sel obtenu au-dessus de 400° est plus sol. que les sels précédents de Al, Cu, Ba. Par action de Na^2S sur le sel de Cu, on a pu préparer $(NaPO^3)^4 + 4\ H^2O$; il faut projeter le sel en poudre dans un excès de Na^2S. Il y a un sel de K correspondant, mais avec seulement 2 H^2O. Le sel d'AzH^3 a pour formule : $(AzH^4PO^3)^4$. Tous deux s'obtiennent comme celui de Na, de même que le sel de Li qui a la même formule que celui de Na. Une solut. de $AgAzO^3$ donne par pption par les sels alcalins $(Ag^2P^2O^6)^n$. L'aut. a fait des mesures de conductibilité pour arriver à ces déterminations moléculaires.

En fondant le dimétaphosphate de Cu avec plus que la quantité équivalente de dimétaphosphate de Na, on obtint, suivant la manière dont le refroidissement fut conduit, trois produits différents en rapports variables. Le mél. fondu se sépare en partie en sel de Na pur et sel de Cu, en partie en sel double à équivalents égaux des deux bases. Ce sel double est un tétramétaphosphate $CuNa^2P^4O^{12}$. En ajoutant du sel de Pb obtenu par fusion (c'est-à-dire au-dessus de 400°) à une solut. de Na^2S on a le sel $2\ NaPO^3 + 7\ H^2O$. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 36, 137-199; 15/8. Charlottenburg, Tech. Hochschule. (*A. Granger.*)

Ferdinand Glaser, *Sur la réduction des oxydes des métaux dans un courant d'hydrogène.* L'aut. a opéré dans un four chauffé électriquement. De ses expériences, il résulte que la réduction de chaque oxyde commence à une t. déterminée, qu'il appelle température de réduction, et que c'est d'abord le plus haut degré d'oxydation qui subit la réduction, parmi les différents états d'oxydation d'un même métal. Ces t. ont été déterminées pour Ag^2O 34°, HgO rouge 140° et HgO jaune 75°, PbO^2 189°, PbO 211°, CdO 282°, Ni^2O^3 188°, Ni^3O^4 198°, NiO 230°, Co^2O^3 182°, Co^3O^4 207°, CoO 228°, Fe^2O^3 287°, Fe^3O^4 305°, FeO 370° MnO^2 185°, Mn^2O^3 230°, Mn^3O^4 296°, MnO 1300°, ZnO 454°. On trouvera dans le mém. la relat. des expériences, les modes de préparation des divers oxydes, une dissertation théorique sur les équilibres et quelques expériences ayant pour but la séparation des métaux en utilisant les différentes températures de réduction de leurs oxydes. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 36, 1-35; 23/7. Göttingen. (*A. Granger.*)

Carl Renz, *Sur les combinaisons des composés des métaux avec les haloïdes avec les bases organiques.* $InCl^3$, en solut. alcoolique, additionné de pyridine, laisse déposer de fines aiguilles blanches de $InCl^3.3(C^5H^5Az)$. En solut. chlorhydrique et avec le chlorhydrate de pyridine, on a une pptation lente de petits cristaux brillants de $InCl^3.3(C^5H^5AzHCl)$. En évaporant l'eau-mère, on a une cristall. de ce même sel; il faut laver ce corps à l'alcool amylique pour le débarrasser de l'excès de chlorhydrate de pyridine. De même en solut. chlorhydrique étendue, $InCl^3$ laisse déposer $InCl^3.4(C^9H^7AzHCl)$, quand on l'additionne de chlorhydrate de quinoléine. En opérant en solut. alcoolique comme plus haut, on obtient $InCl^3(C^5H^5Az)^4$ décomposable facilement. Un mél. de $NbCl^5$ et de chlorhydrate de pyridine, en solut. chlorhydrique, chauffé avec une solut. alcoolique de KI, dépose des aig. brunes de $NbI^5(C^5H^5AzHI)^6$ insol. dans l'éther. Des solut. alcooliques de quinoléine et de $RuCl^3$, acidifiées par HCl et chauffées au b.-m., donnent, quand elles ont atteint une certaine conc., des aig. brunes de $RuCl^3(C^9H^7AzHCl)^2$; on les débarrasse de l'excès de chlorhydrate par lavage à l'alcool amylique, à l'alcool et à l'acétone. Avec une solut. de $IrCl^4$ additionnée d'un excès de pyridine, concentrée au b.-m., et à laquelle on ajoute son volume de HCl conc., on voit se séparer une poudre cristalline brune, que l'on lave avec de l'alcool amylique et de l'éther; elle est formée par $IrCl^4.2(C^5H^5Az)$. En opérant en solut. alcoolique avec la quinoléine, on obtient des cristaux rouge brun de $IrCl^4.C^9H^7Az$. Le chlorure double $GlCl^2(C^9H^7Az)^2 + H^2O$ se prépare par l'action directe de la quinoléine; il se forme un ppté blanc qui se redissout dans la quinoléine en excès. On le ppte en aiguilles jaunes par addition d'éther. Le chlorure double de Tl et quinoléine $TlCl^3.(C^9H^7Az)^2$ se prépare comme le composé du Ru; chauffé dans une solut. conc. de KI il donne des cristaux rouges de $TlI^3.(C^9H^7Az)$. Pour obtenir le composé aurique $AuCl^3.C^5H^5Az$, on a ajouté de la pyridine à une solut. éthérée de $AuCl^3$; on lave à l'éther les cristaux jaunes formés. En opérant de même avec la quinoléine on a $AuCl^3.C^9H^7Az$. UCl^4 en solut. acétonique donne avec la quinoléine $UCl^4.C^9H^7Az$ en petits cristaux après traitement

du ppté par l'alcool absolu bouillant. Le mém. se termine par un tableau bibliographique des sels doubles métalliques formés avec la pyridine et la quinoléine. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 36, 100-118; 23/7. Breslau, Inst. chim. (*A. Granger.*)

F. Zerban, *Note au sujet de la communication sur le thorium radioactif.* Barker (*Am. J. Science*, Sillimann, [4], 16, 171) a fait savoir qu'il a isolé du *thorium radioactif* en traitant du sable de monazite exempt d'urane, provenant du Brésil et de la Caroline du Nord. K.-A. Hofmann et Zerban, au contraire (*B.*, 36, 3093), ont obtenu du thorium inactif en traitant soit la gadolinite exempte d'urane, soit l'orthite, soit encore l'yttrotitanite. Pour vérifier le fait, l'aut. a analysé une série de sables monazitiques en provenance de Bahia, de l'Australie et de la Caroline du Sud. Dans tous les échantillons, il a rencontré de l'urane et il a pu établir que le thorium qui s'y trouve également doit son activité à la présence de ce dernier composé. L'urane fut décelé d'après la méthode de Laube (*Z. f. angew. Chem.*, 1889, 475). Il a trouvé dans ses échantillons de 0,038 à 0,04 °/₀ de U^3O^8; ce corps agit sur l'électroscope aussi énergiquem. que l'uranoxyduloxyde de la pechblende. Les dérivés du thorium contenus dans les mêmes échantillons n'étaient que très faiblem. actifs. — *B.*, 1903, 36, 3911-3912; 11/11. Chem. Lab. Akad. Wissensch. de Munich. (*G. Laloue.*)

F.-A.-H. Schreinemakers, *Sur les chromates d'ammonium.* — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 395-410; 9/4 [Avril]. Leiden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Gregory-Paul Baxter et **Arthur-B. Lamb**, *Le poids spécifique du chlorure de zinc.* Ce sel présente de grandes difficultés dans la détermination du poids spécifique par suite de sa tendance à former un sel basique quand on le chauffe à l'état humide et de son avidité pour l'eau. Le chlorure double de zinc et d'ammonium cristallise sans eau; il n'est pas hygroscopique; on doit donc pouvoir obtenir par son intermédiaire un sel anhydre. En effet, le sel double calciné dans un courant de HCl donne un chlorure fondu qui se dissout entièrement dans l'eau sans dépôt d'oxychlorure. Le poids spécifique du chlorure de zinc fondu est de 2,907. — *Am.*, 1904, 31, n° 3, 229-235; Mars. (*E. Theulier.*)

G. Starck, *Note sur l'hydroxyde de nickel-ammoniaque.* Tandis que Bonsdorff (*B.*, 36, 2322) a étudié la conductibilité des sol. conc. de AzH^3 avec hydroxyde de Ni, l'aut. a étudié la solubilité de l'hydroxyde dans des sol. (1/2-2*n*) diluées de AzH^3 et a trouvé pour les solut. 1*n* la concentrat. du Ni en éq. = 0,014 et pour 2*n* 0,036. — *B.*, 1903, 36, 3840; [5/11]. Högskola, Stockholm. (*G. Laloue.*)

J. Dewar et **H.-O. Jones**, *Réactions chimiques du nickel-carbonyle. (I) Actions sur les halogènes et les autres substances inorganiques.* Le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène et le soufre en sol. organiques décomposent le nickel-carbonyle; il se forme CO^2 et un composé du nickel. L'iode solide semble n'avoir aucune action sur le nickel-carbonyle liquide.

L'action des mono- et trichlorures d'iode, et de l'iodure de cyanogène, en sol. dans le trichlorure de carbone, a lieu en deux stages, car l'iode mis en liberté agit à son tour. Tandis que HCl et HBr sont sans action, HI agit immédiatement. L'hydrogène sulfuré et l'ac. sulfurique décomposent lentement le nickel-carbonyle, le premier donnant du monosulfure de nickel, de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique, le second du sulfate, de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique. — *Proc.*, 1904, 20, 5; 30/1, et *Soc.*, 1904, 85, 203-12; Février. Cambridge Univ., Chem. Lab. (*Ed. Salles.*)

J. Dewar et **H.-O. Jones**, *Actions chimiques du nickel-carbonyle. (II) Action sur les hydrocarbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium. Synthèses d'aldéhydes et de dérivés de l'anthracène.* Tandis que le nickel-carbonyle est sans action sur le chlorure d'aluminium et le benzène pris séparément, son action est immédiate et violente sur un mélange des deux corps.

A la t. ordinaire, dans ce dernier cas, il se forme du benzaldéhyde et des traces d'huiles à points d'ébull. élevés; à 100° on a bien toujours du benzaldéhyde, en plus petite quantité, et le produit de la réaction le plus considérable consiste en anthracène.

Avec le toluène, on obtient le p-tolualdéhyde et le 2:6-diméthylanthracène; avec le m-xylène, le 2:4-diméthylbenzaldéhyde et un tétraméthylanthracène, probablement le 1:3:5:7.

Le naphtalène dans les mêmes conditions ne donne pas d'aldéhyde, mais un carbure $C^{16}H^{12}$ en même temps que des substances huileuses ou résineuses. — *Proc.*, 1904, 20, 6; 30/1, et *Soc.*, 1904, 85, 212-22; Février. (*Ed. Salles.*)

N.-A. Puschin, *Sur les alliages de mercure.* L'aut. a divisé son mémoire en trois chapitres: étude de la fusibilité des amalgames de Zn, Cd, Bi, Pb et Sn: étude des E de ces amalgames; étude de leur microstructure. L'amalgame de Sn a des points de solidification décroissant à mesure que la teneur en Hg s'élève; il en est de même des amalgames des autres métaux considérés. En réalité, la solidification complète ne se fait pas absolument aux t. données, qui sont celles du commencement de la solidification. L'aut. conclut que l'observation des courbes ne donne aucun point d'appui pour affirmer l'existence de combinaisons chimiques; les amalgames de Zn et Bi seraient des mélanges mécaniques, les amalgames de Sn, Pb, Cd des solutions solides.

L'étude de la structure des amalgames de Zn, Pb, Bi, Cd et Sn permet de reconnaître que leur structure est en général pareille à celle des métaux. La concordance des résultats donnés par l'étude des courbes de fusibilité, des E et de la structure permet de déduire que les amalgames des métaux lourds ne sont pas des combinaisons chimiques. — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 36, 201-254; 15/8. Saint-Pétersbourg, lab. de l'Institut électro-chim. Empereur Alexandre III. (*A. Granger.*)

6

6 8

James Locke et **Jacob Forssell**, *Action de l'ammoniaque sur les solutions de sulfate de cuivre.* Les aut. se résument ainsi :

1° Les rapports moléculaires entre le cuivre et la quantité d'ammoniaque combinée dans les sol. de sulfate de cuivre ammoniacales, trouvés par Dawson et Mc Crae et d'autres, ne peuvent être expliqués que par une ou deux suppositions. Ou bien deux complexes se forment, ou bien la différence entre le rapport Cu : $HAzH^3$ et le rapport observé est dû au fait que les méthodes employées ne donnent pas les valeurs exactes pour les concentrations résiduaires de l'ammoniaque ;

2° Cette deuxième supposition est probablement la vraie. Quand la conc. du cuivre est faible, la quantité d'ammoniaque qui entre en combinaison et, par suite, le rapport moléculaire sont constants. Pour Cu = 0,0235 on a, le rapport 1 Cu = 3,45 AzH^3 ; pour Cu = 0,0470, le rapport était 1 Cu = 3,51 AzH^3. Ceci est vrai pour toutes les concentrations d'ammoniaque entre 0,239 et 0,729 molar dans le premier cas et 0,322 et 1,000 molar dans le second. Ceci ne peut être expliqué que par le fait que l'ammoniaque est moins soluble dans les sol. de sulfate cuivrique que dans l'eau ; dans ce cas la pression de vapeur observée dans la sol. de sel donne des valeurs trop élevées pour la conc. de l'ammoniaque résiduelle. La correction nécessaire a été calculée à l'aide de la formule de Jahn et trouvée égale à $0,1678\ M^2/3$ dans laquelle M est la conc. moléc. du cuivre. Sa valeur est à peu près la même que pour l'ammoniaque en sol. de chlorure de potassium. Avec cette correction, les rapports dans les deux séries deviennent respectivement : Cu : AzH^3 = 1:4,03 et Cu : AzH^3 = 1 : 3,98. On peut dire que, en sol. de cette conc., tout le cuivre passe dans le complexe $Cu\,(AzH^3)^4_{++}$.

3° En solution où la concentration du sulfate de cuivre est 0,1175 molar, la même relation est vraie quand l'excès d'ammoniaque n'est pas très grand. Le rapport observé du cuivre à l'ammoniaque combinée était alors 1 : 3,62 et le rapport corrigé 1 : 3,95. Avec de plus hautes conc. de l'ammoniaque, une petite quantité d'un complexe plus élevé $Cu(AzH^3)^5_{++}$ ou $Cu(AzH^3)^6_{++}$ se forme dans la proportion d'environ 3 °/₀ du cuivre total quand la conc. de l'ammoniaque est à peu près normale. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 3, 268-298 ; Mars. (*E. Theulier.*)

G.-Paul Baxter et **M.-Arnold Hines**, *Poids spécifique du chlorure de cadmium et du bromure de cadmium.* Le chlorure de cadmium très pur et sec fut obtenu en décomposant par la chaleur le chlorure double de cadmium et d'ammonium dans un courant de gaz chlorhydrique. La densité de ce chlorure fut prise à l'aide d'un picnomètre spécial ; le liquide employé est le toluène. Les poids spécifiques obtenus avec les sels fondus à 25° sont : bromure d'argent 6,478, chlorure de cadmium, 4,049, bromure de cadmium, 5,196, par rapport à l'eau à 4°. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 3, 220-228 ; Mars. (*E. Theulier.*)

E. Cohen et **E. Goldschmidt**, *L'énantiotropie de l'étain.* A la t. de 20°, se trouve un équilibre entre l'étain gris et l'étain blanc tétragénal, à 195° entre l'étain tétragonal et l'étain rhombique, à 231° entre l'étain rhombique et l'étain en fusion. — *Chemisch Weekblad*, **1904**, **1**, 437-449 ; 23/4 [Mars]. Lab. Algem. en Anorg. Chemie, Rijks-Universiteit, Utrecht. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Koppel et **R. Goldmann**, *Combinaisons du vanadium tétravalent.* Le mém. décrit trois sortes de combinaisons : vanadyloxalates, vanadylsulfocyanures et vanadites. Le divanadyloxalate d'AzH^4, $(AzH^4)^2C^2O^4.2VOC^2O^4 + 6H^2O$, peut s'obtenir : 1° en projetant du métavanadate d'AzH^4 dans l'ac. oxalique fondu ; le résidu est extrait à l'alcool, puis on ajoute de l'éther ; 2° on dissout 2 mol. de métavanadate d'AzH^4 dans 4 mol. d'ac. oxalique, traite par l'acétone et refroidit dans la glace l'huile qui s'est pptée ; 3° en évaporant la solut. précédente, de préférence en présence d'un excès d'ac. oxalique ; 4° en saturant une solut. d'ac. oxalique par le métavanadate d'AzH^4, on a un dégagement de CO^2 qui diminue par l'addition de AzH^4VO^3, puis l'on filtre et évapore. C'est un sel vert bleu. Le vanadyloxalate $(AzH^4)^2C^2O^4.VOC^2O^4.2H^2O$ se prépare en traitant 2 mol. de métavanadate d'AzH^4 par 4 mol. $C^2O^4H^2$ et 1 mol. $(AzH^4)^2C^2O^4$. Il se ppte un sel bleu qui est le corps cherché. En faisant agir sur des mél. de 2 mol. $H^2C^2O^4$ et 2 mol. KHC^2O^4 ou $NaHC^2O^4$ 1 mol. V^2O^5 on a les divanadyloxalates de K et Na, qui cristallisent le premier avec $4H^2O$, le second avec $8,5H^2O$. Le vanadylsulfocyanure d'AzH^4 a pour formule $(AzH^4)^2VO(CAzS)^4 5H^2O$. Pour le préparer on dissout du métavanadate d'AzH^4 dans aussi peu de H^2SO^4 que possible et réduit par SO^2. Après expulsion de l'excès de SO^2 par la chaleur, on ajoute AzH^3 jusqu'à pptation et l'on filtre. La liqueur est pptée à froid par AzH^4CAzS solide, agitée, puis additionnée de son volume environ d'acétate d'éthyle et agitée encore vigoureusement. Si la sol. aq. est colorée encore en bleu, il faut ajouter à nouveau de l'acétate d'éthyle. La solut. dans l'acétate d'éthyle est évaporée à froid à l'air ou sur H^2SO^4 ; elle cristallise en masses bleues. Le sel de K peut être obtenu d'une manière analogue. L'aut. a décrit aussi quelques vanadites : $(AzH^4)^2V^4O^9 + aq$, $Na^2V^4O^9 + 4H^2O$, $K^2V^4O^9 + 4H^2O$, $BaV^4O^9 + 4H^2O$, préparés en faisant agir les bases sur un sel de vanadyle. Ces sels sont colorés en brun ou jaune. — *Z. anorg. Ch.*, **1903**, **36**, 281-301 ; 16/9. (*A. Granger.*)

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie oganique théorique.

A. Boldis, *Sur l'odeur des combinaisons organiques.* Il semble que ce sont surtout les aldéhydes, les cétones et les esters qui déterminent l'odeur des combinaisons organiques, ce qui corrobore la loi générale qu'une subst. possède une odeur d'autant plus prononcée qu'elle est plus volatile. Il est donc permis d'admettre que tous les facteurs, à même d'abaisser Eb. des dérivés d'une comb. organique, auront une action favorable sur leurs propriétés odorantes. Ex. : alcool. benzylique Eb. 206° à odeur faible, ac. benzoïque solide à odeur presque nulle, benzaldéhyde Eb. 179° à odeur intense

caractéristique. D'une manière générale, l'estérification d'un ac. avec un radical, dont l'alcool a un Eb. bas, est accompagnée d'un abaissement de Eb. L'estérification est peut-être la cause la plus importante qui peut communiquer à un corps des propriétés odorantes. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 61-62; 20/1. Milan. (*Willenz.*)

J. Lewkowitsch, *Contribution à la théorie de la saponification*. Réponse à BALBIANO (*B.*, **36**, 1571) qui a traité le même sujet. — *B.*, **1903**, **36**, 3766-3768; [5/11]. (*G. Laloue.*)

Marussia Bakunin, *Sur les condensations en présence des métaux et de leurs chlorures.* L'aut. a employé pour ses synthèses la méthode déjà décrite dans une notice préliminaire, c'est-à-dire l'action des métaux et de leurs chlorures en présence de dissolvants neutres. Le chlorure de benzyle et le phénol en sol. dans le benzène, le xylène, le chloroforme ou l'alcool, en présence de zinc, se combinent en donnant le benzylphénol F. 84°. Le chlorure de benzyle et le p-aminophénol en sol. alcoolique se condensent en présence de zinc en donnant une substance $C^6H^5OAz(C^6H^5CH^2)^2$ qui crist. en aig. ou en prismes F. 125-126°. D'autres condensations par cette méthode seront étudiées par l'aut. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 454-460; 20/1.04: [5/9.03]. Naples, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Oddo et **E. Mameli**, *Sur l'éther éthylique trichloré 1:2:2*. Par l'action du chlore sur l'éther éthylique à la t. du b.-m. on avait déjà obtenu un éther bichloré 1:2, mais on ne connaissait pas exactement des éthers trichlorés. Les aut. ont obtenu l'*éther éthylique trichloré 1:2:2*, $CHCl^2.CHCl.O.C^2H^5$, par l'action prolongée du chlore sur l'éther ou sur le dérivé bichloré à la t. de l'eau salée bouillante. Ce composé est un liquide incolore, D = 1,3303 à 14°, Eb. 170-175° à la pression ordinaire; insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool, l'éther, le benzène, la ligroïne et le chlf. Il se décompose par une éb. prolongée en dégageant HCl et donnant l'*éther 2:2-bichlorovinyléthylique*, $CCl^2:CH.O.C^2H^5$, Eb. 144-146°, et un *polymère bimoléculaire*, $(C^4H^6Cl^2O)^2$, Eb. 187-192° sous 30mm. L'éther bichlorovinyléthylique, chauffé avec l'ac. sulfurique, se décompose suivant l'équation: $CCl^2:CH.O.C^2H^5 = CHCl^2.CHO + C^2H^4$. Il additionne le brome avec formation du composé $CCl^2Br.CHBr.O.C^2H^5$.

HCl gazeux décompose l'éther trichloré, à la t. d'un bain d'eau salée bouillante, en aldéhyde bichloroacétique et en chlorure d'éthyle; la même décomposition a lieu en chauffant l'éther trichloré avec l'ac. sulfurique: $CHCl^2.CHCl.O.C^2H^5 = CHCl^2.CHO + C^2H^5Cl$. Au contraire, par l'action de HCl gazeux à froid sur un mélange d'aldéhyde bichloroacétique et d'alcool absolu, on obtient de nouveau l'éther trichloré; il se forme d'abord un produit d'addition de l'aldéhyde avec l'alcool, $CHCl^2.CHOH.OC^2H^5$, qui avec HCl donne la réaction: $CHCl^2.CHOH.OC^2H^5 + HCl = CHCl^2.CHCl.O.C^2H^5 + H^2O$. L'éther éthylique trichloré réagit avec l'eau, très lentement à froid, rapid. à l'ébull., avec formation de plusieurs produits. Les aut. ont identifié parmi les produits de cette réaction: l'aldéhyde acétique; une substance qui bout à 96-97°,5 et qui est l'*hydrate de l'aldéhyde bichloroacétique*, $CHCl^2.CH(OH)^2$; une substance qui bout à 110-111° et qui est un *composé de l'aldéhyde bichloroacétique avec son alcoolate*, $CHCl^2.CHO.2CHCl^2.CHOH.OC^2H^5$; le bichloroacétal, $CHCl^2.CH(OC^2H^5)^2$; une substance qui bout à 183-188° à laquelle les aut. attribuent la constitution $CHCl^2.CH(O.C^2H^5).O.CH(O.C^2H^5).CHCl^2$; enfin une substance solide F. 82-84° à laquelle ils donnent la formule $CHCl^2.CH(O.C^2H^5).O.CH(CH^2Cl).O.CH(O.C^2H^5).CHCl^2$. Les aut. ont tenté d'expliquer cette réaction complexe entre l'éther trichloré et l'eau; et ils ont étudié particulièrement l'hydrate et l'alcoolate de l'aldéhyde bichloroacétique. L'hydrate se forme par l'action directe de l'eau sur l'aldéhyde bichloré; il crist. en prismes F. 56-57°; Eb. 96-97°,5. Ces propriétés ne s'accordent pas avec celles trouvées par d'autres auteurs.

L'alcoolate se forme par l'action de l'alcool absolu sur l'aldéhyde bichloré; il se décompose facilement en bichloroacétal et en hydrate: $2CHCl^2.CHOH.OC^2H^5 = CHCl^2.CH(OC^2H^5)^2 + CHCl^2.CH(OH)^2$. En chauffant l'éther éthylique trichloré avec l'alcool absolu, on obtient aussi le bichloroacétal, d'après l'équation: $CHCl^2.CHCl.OC^2H^5 + HOC^2H^5 = CHCl^2.CH(OC^2H^5)^2 + HCl$. De même, par l'action de l'alcool méthylique sur l'éther trichloré, on obtient un mélange des deux composés

$CHCl^2.CH(OCH^3)^2$ et $CHCl^2.CH\begin{matrix}\diagup OCH^3 \\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix}$, dont le premier bout à 166-168° et le second à 173-175°.

Enfin, par l'action de l'alcool propylique, il se forme un mélange des deux composés analogues aux

précédents, $CHCl^2.CH\begin{matrix}\diagup OC^3H^7 \\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix}$ et $CHCl^2.CH(OC^3H^7)^2$, Eb. 202-204° et 212-214°. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 373-419; 20/1.04. Cagliari, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Oddo et **G. Cusmano**, *Sur l'éther n-propylique et sur les produits de sa chloruration directe. Notice préliminaire.* Pour la préparation de l'éther n-propylique les aut. ont essayé d'abord la méthode de NORTON et PRESCOTT qui se fonde sur l'action de l'ac. sulfurique sur l'alcool propylique à chaud, mais ils n'ont pas obtenu un bon rendement. Au contraire, en employant la méthode de ODDO, c'est-à-dire en chauffant l'alcool propylique avec 1/10 de son poids de chlorure ferrique sublimé, en tubes scellés à 145-155° pend. 5h., ils ont obtenu un rendement satisfaisant. L'éther propylique pur bout à 89-91°.

Par l'action du chlore sur l'éther propylique à froid, il se forme plusieurs dérivés chlorés, parmi lesquels les aut. ont caractérisé un *éther propylique bichloré*, $C^6H^{12}Cl^2O$, liq. incolore, à odeur agréable, Eb. 97-100° sous 15mm.; et un *éther propylique trichloré*, liq. incolore, Eb. 133-138° sous 23mm. de pression. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 419-427; 20/1.04. Cagliari, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

L. Henry, *Recherches sur les composés monocarbonés*. Le prod. obtenu quand on fait agir HBr gazeux sur le méthanol a été jadis consid. par l'aut. comme l'hydroxybromure de méthylène ou

l'alcool méthylique monobromé. A la suite de div. considérations, l'aut. est amené à présent à l'envisager comme étant le bromhydrate d'oxyde de méthylène. — *Rec.* (Pays-Bas), **1904**, **23**, 16-25. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Henry, *Recherches sur la volatilité dans les composés carbonés.* L'aut. étudie la série de méthylation de l'oxyde de méthyle; il décrit l'oxyde de méthyle-isopropyle $H^3C.O.CH(CH^3)^2$, $D^{20} = 0{,}7347$; Eb.^{777} 32°,5. l'oxyde de méthyl-butyle tertiaire $CH^3.O.C(CH^3)^3$, D^{20} 0,7578, Eb. 54-58°, l'oxyde d'isopropyle-butyle tertiaire $(CH^3)^3.C.O.CH(CH^3)^2$, $D^{20} = 0{,}7734$, Eb. ^{768} 75-76°, l'oxyde d'éthyl-butyle tertiaire $(CH^3)^3.C.O.CH^2.CH^3$, D^{20} 0,7519, Eb. 70°.

Le point d'éb. n'est pas influencé ou peu influencé par l'ordre de distribution des groupements CH^3 substitués à H dans le comp. primordial $CH^3.O.CH^3$; ce point est sous la dépendance presqu'exclusive du p. mol., c.-à-d. du degré de méthylation. — *Bl. Acad.* (Bruxelles), **1904**, 42-63; 9/1. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Charles Moureu, *Sur la condensation des éthers acétyléniques* [II]. Quand on mélange un éther acétylénique avec la solut. d'un alcool sodé dans l'alcool corresp., il y a réact. On termine la réact. à l'éb. Le mél. est versé dans H^2O, puis l'on extrait à l'éther. Il se forme de l'éther acétalique avec l'éther éthylénique oxyalcoylé corresp.; une partie de l'éther acétylénique a fixé 1$^{mol.}$ seulement d'alcool. En tubes scellés à 125°, on a, à partir de 2/10 de mol. de phénylpropiolate d'éthyle, 1/10 de mol. de Na et 175$^{gr.}$ d'alcool absolu, le diméthylacétal du benzoylacétate d'éthyle, Eb. 13$^{mm.}$ 153°, F. 68° avec dégag. gazeux. La formation des éthers β-oxyalcoylés à fonction éthylénique par l'action de la chaleur sur les éthers β-acétaliques constitue une réact. très nette, vers 175°. Elle est complète au bout d'une heure avec des rendements théoriques. L'aut. a préparé les β-amyl-β-méthoxyacrylate de méthyle, β-amyl-β-éthoxyacrylate d'éthyle, β-amyl-β-propoxyacrylate de propyle, β-hexyl-β-méthoxyacrylate de méthyle, β-phényl-β-méthoxyacrylate de méthyle, β-phényl-β-éthoxyacrylate d'éthyle. Ces composés ne s'hydrolysent qu'avec une très grande lenteur, sauf le dernier, sous l'action de Fe^2Cl^6 en solut. alcoolique. On a pu établir leur constitution par l'hydrolyse par H^2SO^4 étendu à chaud. — *C. r.*, **1904**, **138**, 206-209; [25/1*]. Paris, Ecole de pharm. (*A. Granger.*)

A. Bloch, *Action de l'isocyanate de phényle sur quelques alcools univalents* (I). L'action de l'isocyanate de phényle sur l'alcool octylique normal donne l'octyl-phényluréthane primaire, F. 69°. En partant de l'alcool octylique secondaire provenant de l'huile de ricin, on obtient un liquide incristallisable, même en refroidissant avec CH^3Cl, qui est l'octyl-phényluréthane secondaire. Avec l'undécanol, on a facilement l'undécyl-phényluréthane, F. 55-55°,5. L'aut. a pu préparer facilement l'hexadécyl-phényluréthane, F. 73° et Eb. (17$^{mm.}$,5) 244-250°. La chaleur agit peu sur ce dernier corps, car on peut le chauffer presque à 450° sans décomp. Le myricyl-phényl-uréthane ne s'obtient que très difficilement en faisant agir les corps réagissant en solut. dans chlf ou CCl^4 entre 60-70° ou faisant arriver l'isocyanate sur l'alcool fondu au b.-m. Le rendement est inférieur à 7 %; F. 91°,5. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**; 49-53, 5/1. Nancy, lab. de pharmacie chim. (*A. Granger.*)

A. Bloch. *Action de l'isocyanate de phényle sur quelques alcools univalents* (II). En chauffant à 180° la cholestérine anhydre avec l'isocyanate de phényle, on obtient aisément le cholestéryl-phényluréthane $CO(AzHC^6H^5)OC^{26}H^{43}$, F. 168-169°, sol. dans l'éther, chlf., CS^2, bzn. et moins sol. à froid, mais plus à chaud, dans l'alcool, CH^3OH, et éth. pétr. Chauffé à l'air libre, il se décomp. vers 280°. En tube scellé à 350°, il se produit l'aniline et un cholestérilène $C^{26}H^{42}$, différent de la cholestérine par 2H en moins, F. 75°,5; en même temps, il se dégage CO^2. Si ce corps n'est pas un cholestérilène, c'est un isologue. L'aut. a constaté que la formation de phényluréthanes se faisait bien avec les alcools monoatomiques jusqu'au terme en C^{30}, mais qu'arrivé là le phényluréthane se décomp. à la t. de formation. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 71-76; 20/1. Nancy, Lab. de pharmacie chimique. (*A. Granger.*)

Eug. Bamberger et Rich. Seligmann, *Note sur l'oxydation de l'éthylène-diamine.* On verse dans une bouteille à champagne 5$^{gr.}$ d'hydrate d'éthylène-diamine et 216$^{cc.}$ de solut. neutre d'ac. monopersulfurique (corresp. à 2$^{gr.}$ d'O actif), puis on chauffe rapidem. au b.-m. à 95° et maintient cette temp. pendant 8'. On refroidit rapidem., puis laisse au repos pend. 15$^{h.}$ dans une armoire glacière. On épuise alors à l'éth. pend. 3$^{h.}$1/2 dans l'appareil de Hagemann et retire ainsi 0,5$^{gr.}$ de *glyoxime* $[CH:Az.OH]^2$. La sol. aq., débarrassée de la glyoxime et concentrée par évaporat. spontanée, donne la réaction ferrique des ac. hydroxamiques, mais ne fournit pas de ppté par addition des acétates de Na et de Cu. — Dans une seconde expérience les aut. ont isolé un acide hydroxamique à l'état de sel de Cu difficilement soluble. — *B.*, **1903**, **36**, 3831-3833; [5/11]. Polytechnikum, Zürich (*G. Laloue.*)

André Kling, *Action des dérivés organo-magnésiens sur l'épichlorhydrine.* Les composés organo-magnésiens à froid réagissent sur les éthers-oxydes internes en donnant une combinaison que H^2O, ajoutée immédiatement, détruit en donnant un produit résultant de la fixation pure et simple de l'oxyde de l'hydracide dont dérive l'organo-magnésien. A 16$^{gr.}$ de Mg, dissous à l'aide de 95$^{gr.}$ de CH^3I et mélangé à 250$^{cc.}$ d'éther anhydre, on ajoute 65$^{gr.}$ d'épichlorhydrine en solut. dans un pareil vol. d'éther, en opérant à froid dans un mél. de glace et de sel. On traite, quand l'effervescence a cessé, par 200$^{cc.}$ H^2O avec 90$^{gr.}$ ac. acét. La décomp. est violente. On sépare la couche éthérée. lave avec $NaHCO^3$, chasse l'éther au b.-m. et sèche sur Na^2SO^4. On a la chloroiodhydrine, Eb. 216°, après rectification dans le vide. L'aut. ajoute que la réact. n'ayant pas lieu avec les cétones, elle permet de différencier dans un composé O cétonique de O oxydique. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 14-16, 5/1. Paris, Ecol. mun. Phys. et Chim. (*A. Granger.*)

André Kling, *Action des dérivés organo-magnésiens sur l'acétol et ses éthers-sels.* Mém. paru aux *C. r.;* analysé *Rép.*, **1904**, **4**, 127. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 16-19; 5/1. (*A. Granger.*)

W. Herz et **G. Muhs**, *Sur la solubilité de quelques sels des métaux alcalino-terreux avec acides organiques dans l'acide acétique.* Le *tartrate de calcium*, $CaC^4H^4O^6 + 4H^2O$, donne avec l'eau à 26-27° une solut. dont 50,052cc. abandonnent 0,0216-0,0219gr. à 70°. Le même nombre de cc. d'une solution acétique 2,85 normale laisse un résidu de 0,1969 à 0,1971gr., toutes les autres conditions étant les mêmes que précédemment. Les valeurs corresp. sont pour le *tartrate de strontium*, $SrC^4H^4O^6 + 3H^2O$, 0,1134 à 0,1135 et 0,4979 à 0,4982. Avec le *tartrate de baryum*, $BaC^4H^4O^6$, on obt. un sel amorphe pesant dans un cas de 0,0323 à 0,0332, dans l'autre 0,1736 à 0,1743. Les aut. donnent les chiffres trouvés pour les oxalates correspondants; ils sont amenés à conclure que les solubilités vont à peu près parallèlement à la conductibilité électrique de l'ac. acétique. — *B.*, 1903, 36, 3715-3718; [31/10]. Chem. Inst. Univ. Breslau. (*G. Laloue.*)

R.-S. Morrell et **E.-K. Hanson**, *Résolution de l'acide αβ-dihydroxybutyrique en ses composants optiquement actifs.* Voyez *Proc.*, 1904, 20, 20; 13/2. — *Soc.*, 1904, 85, 197-203; Février. Cambridge, Gonville and Caius College Lab. (*Ed. Salles.*)

R.-S. Morrell et **A.-E. Bellars**, *Séparation de l'acide β-crotonique de l'acide α-crotonique.* Les sels de brucine et de quinine de l'ac. β sont moins sol. que ceux de l'acide α; la séparation des sels de quinine des deux acides se fait facil.; on forme ensuite le sel de baryum et l'ac. s'obtient alors en traitant par l'ac. sulfurique. — *Proc.*, 1904, 20, 47-48; 11/3; *Soc.*, 1904, 85, 345-350; Mars. (*Ed. Salles.*)

J.-F. Eykman, *Sur la synthèse des acides gras aromatiques au moyen des lactones.* Le benzène réagit en présence de $AlCl^3$ avec les lactones pour donner des ac. L'aut. a préparé ainsi aux dépens de la γ-méthylbutyrolactone l'ac. γ-méthylphénylbutyrique, $C^6H^5.CH(CH^3).CH^2.CH^2.CO^2H$, liq., $D^{15} = 1{,}0554$, Eb. 147° (2mm.), 170° (10), 187° (25), 210° (85); — aux dépens de la même lactone et du toluène, l'ac. γ-méthyltolylbutyrique $CH^3.C^6H^4.CH(CH^3).CH^2.CH^2.CO^2H$, liq., $D_{15} = 1{,}0398$, Eb. 154° (2mm.), 176° (10); — aux dépens du benzène et de la phénylbutyrolactone, l'ac. γ-diphénylbutyrique $(C^6H^5)^2CH.CH^2.CH^2.CO^2H$, F. 107°. — *Chemisch. Weekblad*, 1904, 1, 421-424; 16/4, [Mars]. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Fernbach et **J. Wolff**, *Recherches sur la coagulation de l'amidon.* Le malt vert ainsi que le malt touraillé renferment, associée à l'amylase, de l'amylo-coagulase; ce dernier ferment produit la coagulation des solutions d'amidon. Les aut. étudient l'action de divers réactifs sur ce phén. de coagulation. — *A. brasserie et dist.*, 1904, 7, 121-131; 25/3. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Fernbach et **J. Wolff**, *Nouvelles observations sur la formation diastasique de l'amylocellulose.* Art. paru aux *C. r.*, 1904, 28/3. — *A. brasserie et dist.*, 1904, 7, 145-146; 10/4. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Landauer Stern, *La prétendue hydrocellulose.* L'action des ac. dilués, dans certaines conditions, détruit la ténacité des fibres de la cellulose, et GIRARD avait trouvé que le corps restant, appelé hydrocellulose, avait une composition corresp. à la form. $C^{12}H^{22}O^{11}$. L'aut. a trouvé que, dans cette réaction, au lieu d'une augmentation de poids, on constate au contraire une perte, due probablement à la formation de d-glucose; quant à la poudre restante, sa composition est celle de la cellulose: ce corps est partiellement hydrolysé. Un examen microscopique de la cellulose désagrégée à divers stages de la réaction montre que la désagrégation est due à ce que certaines parties des fibres sont plus facil. attaquables que d'autres, et quand la conversion en éléments sol. de ces parties a lieu toute la fibre tombe en poussière. La lenteur de la réaction n'a pas permis de décider si le *d*-glucose était le seul produit de l'hydrolyse. — *Soc.*, 1904, 85, 336-340; Mars, et *Proc.*, 1904, 20, 43; 27/2. (*Ed. Salles.*)

J.-B. Cohen et **J. Miller**, *Influence de la substitution dans le noyau sur la vitesse d'oxydation de la chaîne latérale. I. Oxydation des mono et di-chlorotoluènes.* Voyez *Proc.*, 1904, 20, 11; 20/1. — *Soc.*, 1904, 85, 174-179; Février. Leeds, Yorkshire College. (*Ed. Salles.*)

J. Bœseken, *Contribution à la connaissance de la réaction de* FRIEDEL *et* CRAFTS. (IV.) $AlCl^3$, en agissant sur le chlorure de p-Cl(ou Br)-benzyle en sol. sulfocarbonique, donne une masse charbonneuse; le chlorure de p-nitrobenzyle agit quantitat. en donnant un produit d'addition stable presque vers 100°, régénérant le chlorure org. quand on traite par l'eau. L'aut. admet que l'introduction du catalysateur dans la mol. ne modifie pas la configuration, mais transforme le comp. en un représentant de l'O tétravalent.— *R.* (Pays-Bas), 1904, 23, 98-109; [Mai-Juill. 1903]. Assen, Lab. Chim. de l'Ecole secondaire. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A.-W. Crossley. *Composés aromatiques obtenus en partant des séries hydroaromatiques* (I). *Action du brome sur le 3 : 5-dichloro-1 : 1-diméthyl-Δ2 : 1-dihydrobenzène.* Voyez *Proc.*, 1904, 20, 21; 13/2. — *Soc.*, 1904, 85, 264-286; Février. St Thomas's Hospital, Chem. Lab. (*Ed. Salles.*)

C.-A. Lobry de Bruyn et **J.-W. Van Geuns**, *Corps aromatiques nitrés.* XVII. *Etude comparative des trois dinitrobenzènes.* IV. *Action du cyanure de potassium.* Les aut. étudient successivement les réact. des trois dinitrobenzènes avec KCAz sec, KCAz en sol. aq. et KCAz en sol. alc. Le p-dinitrobenzène réagit aisément en sol. alc. comme si KCAz était diss. en HCAz et alcoolat; l'o-dinitrobenzène est sans action, même à 170°. — *R.* (Pays-Bas), 1904, 23, 26-38; [Déc. 1903]. Labor. chim. organ. Univ. Amsterdam. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C.-A. Lobry de Bruyn, *Corps aromatiques nitrés.* XVIII. *Etude comparative des trois*

dinitrobenzènes. V. *Abrégé des résultats*. L'aut. résume les recherches faites avec ses collaborateurs: il passe en revue l'action des halogènes, de HCl et HBr, des alcalis aq., du méthylate et de l'éthylate de Na, de AzH^3 alc. et aq., de Na^2S en sol. alc., de $(AzH^4)^2S$ en sol. alc., de Na^2S^2 en sol. alc., de KCAz sec et de KCAz en sol. aq. et en sol. alc. Les trois isomères se comp. de même seulement en prés. des halogènes. — *R.* (Pays-Bas), **1904**, **23**, 39-46; [Déc. 1903]. Lab. chim. org., Univ. Amsterdam. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

C.-A. Lobry de Bruyn, *Corps aromatiques nitrés*. XIX. *Action du cyanure de potassium sur les corps aromatiques nitrés*. On peut au moyen de KCAz réd. des comp. nitrés notamment en azo-, azoxy-, nitrosocomp., en dérivés hydroxylés, aminés (peut-être aussi en amides) avec formation de KCAzO : on peut aussi rempl. le groupe AzO^2 par le groupe oxyalkyle, quand on opère en sol. alc., ou introduire un ou plusieurs groupes cyanés dans le noyau benzénique, soit par subst. dir. à un groupement nitré, soit par subst. indir. à un at. de H. — *R.* (Pays-Bas), **1904**, **23**, 47-61; [Déc. 1903]. Lab. chim. org. Univ. Amsterdam. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

J.-P. Van Loon, *Quelques observations sur la transformation benzidinique*. L'hydrazobenzène, traité par des ac. min., donne de la benzidine et de la diphényline. En sol. alc. la quant. de diphényline formée est plus grande qu'en sol. aq.; la quant. de benzidine augm. avec la conc. de l'ac., quand l'ac. est dilué, pour dim. ensuite pour une grande conc. Parmi les ac. étudiés, $HAzO^3$ donne le plus de benzidine, puis viennent succes. HCl, HBr et H^2SO^4. L'élévation de la t. quand la réaction est effectuée avec HCl dans l'alc. à 50 °/₀ et dans l'eau augm. la prop. de diphényline. L'aut. étudie ensuite les vitesses réactionnelles et expose la théorie de la transform. en se basant sur l'hypothèse que la benzidine et la diphényline se forment toutes les deux aux dépens d'un prod. intermédiaire. — *R.* (Pays-Bas), **1904**, **23**, 62-97; [Juill. 1903]. Lab. chim. Univ. Groningue. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

H.-O. Jones, *Composés nitrés optiquement actifs. Sels de phénylbenzylméthylammonium droit et gauche*. Voyez *Proc.*, **1904**, **20**, 6; 30/1. — *Soc.*, **1904**, **85**, 223-234; Février. Cambridge Univ. Chem. Lab. (*Ed. Salles*.)

A.-W. Harwey, *Notes sur les composés de phényldiméthylallylammonium*. — *Soc.*, **1904**, **85**, 412-414; Mars. New Cross (S.-E.), Goldsmith's Institute, Chem. Dep. (*Ed. Salles*.)

F.-E. Francis et **O.-C.-M. Davis**, *Action du sulfure d'azote sur les substances organiques* (I). Voyez *Proc.*, **1904**, **20**, 21; 13/2. — *Soc.*, **1904**, **85**, 259-264; Février. Bristol, University College. (*Ed. Salles*.)

F.-D. Chattaway et **J.-M. Wadmore**, *Dérivés des anilines très substituées*. Voyez *Proc.*, **1904**, **20**, 16; 30/1. — *Soc.*, **1904**, **85**, 179-182; Février. Saint-Bartholomew's Hospital and College. (*E. Salles*.)

C. Jackson et **D.-F. Calhane**, *Action du brome sur la 2 : 6-dibromophénylènediamine*. L'objet de cette recherche était de faire une étude plus avancée sur la conversion des paraphénylènediamines en quinones pensant que les produits intermédiaires seraient plus stables si le noyau benzénique était bromé. Les aut. essayèrent de préparer la tétrabromophénylène-diamine : la 2 : 6-dibromoparaphénylènediamine fut traitée par le brome en sol. éthérée; on obtient un ppté vert dont la formule était $C^6H^2Br^2(AzH)^2HBr$; le carbonate de soude met en liberté une base se dissolvant en rouge sang dans l'éther. On obtient toujours la diimine souillée de diamine; cette base est très instable. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 3, 209-220; Mars. (*E. Theulier*.)

P. Freundler, *Recherches sur la formation des azoïques. Réduction des éthers-oxydes o-nitrobenzyliques*. Mém. analogue paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1904**, 4, 80. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 38-43; 5/1. (*A. Granger*.)

Julien Rabischong, *Action des chlorures diazoïques sur les éthers oxalacétiques*. En ajoutant à un mél. d'oxalacétate d'éthyle et de $CH^3.CO^2Na$ du chlorure de diazobenzène, en ayant soin de ne pas provoquer d'élévation de t. dépassant 1 ou 2° au-dessus de 0°, il se forme une huile rouge qui se solidifie au bout de quelque temps. En faisant recristalliser dans l'alcool on a des crist. rouges, F. 72°-73°, de phénylhydrazone oxalacétate d'éthyle. Traité par 7 fois son poids de Na, en solut. alcoolique, ce corps donne une masse brune sol. dans H^2O. La liqueur traitée, par HCl en quantité insuffisante pour saturer Na, laisse déposer un corps isomère $C^{14}H^{16}Az^2O^5$: c'est l'éther α. Avec l'oxalacétate de méthyle, en solut. éthérée, on peut préparer un phénylhydrazone-oxalacétate de méthyle $C^{12}H^{12}Az^2O^5$, F. 104-105°. L'aut. a préparé aussi l'o-toluylhydrazone-oxalacétate de méthyle, F. 86°-87°, $C^{15}H^{18}Az^2O^5$, et son isomère, l'éther α, F. 155°-156°. Des essais faits avec les chlorures de diazométatoluène et diazoparatoluène n'ont pas fourni de produits cristallisables. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 76-83; 20/1. Nancy. Ecole de pharmacie. (*A. Granger*.)

Julien Rabischong, *Action des chlorures diazoïques en excès et en milieu alcalin sur l'éther oxalacétique*. Dans une solut. refroidie contenant 1/10 de mol. d'oxalacétate d'éthyle, puis NaOH en quantité suffisante pour saturer HCl dans la liqueur où l'on a préparé le chlorure de diazobenzène, on verse 2/10 de mol. de chlorure de diazobenzène en maintenant à 0°. On a une masse rouge sol. dans bzn.; on en retire des cristaux rouges, que l'on fait recristalliser dans l'alcool, F. 116°-117°, de diphénylformazylformiate d'éthyle $C^6H^5.AzH.Az:(C^6H^5.Az:Az)C.CO^2C^2H^5$. Pour préparer le chlorure de diazobenzène l'aut. indique de dissoudre 2/10 mol. d'aniline dans 50cc. HCl à 40° et 100cc. H^2O. On diazote avec 2/10 mol. $NaAzO^2$ et maintient à 0°. On obtient par le même procédé l'O-ditolylforma-

zylformiate d'éthyle, F. 99°-100°, $CH^3.C^6H^4.AzH.Az:(CH^3.C^6H^4.Az:Az)C.CO^2C^2H^5$, en partant d'otoluidine au lieu d'aniline. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 83-86; 20/1. Nancy, Ecole de pharm. (*A. Granger.*

Julien Rabischong, *Action des chlorures tétrazoïques sur les éthers oxalacétiques.* On traite 1/10 mol. de benzidine par 50cc. HCl à 40 % et 250cc. H^2O. On maintient à 0° et additionne de 2/10 mol $NaAzO^2$. Ce chlorure est mêlé avec 90gr. CH^3CO^2Na, dissous dans 200cc. H^2O, puis versé dans 37gr.,6 d'éther oxalacétique dissous dans 300cc. d'alcool et maintenu à 0°. La masse rouge qui se ppte est sol. dans le xylène. On obtient des cristaux rouge carmin, F. 130°-131°, de diphényldihydrazone-oxalacétate d'éthyle, $C^{28}H^{30}Az^4O^{10}$. Le même procédé donne le diphényldihydrazone-oxalacétate de méthyle, que l'on extrait par le nitrobenzène; le ditolyldihydrazone-oxalacétate d'éthyle, soluble dans le xylène, et le dianisyldihydrazone-oxalacétate d'éthyle, sol. dans l'aniline. Le premier de ces corps se décomp. avant de fondre, les autres fondent à 194-195° et 224-225°; ils sont tous trois rouges. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 87-91; 20/1. Nancy, Ec. de pharm. (*A. Granger.*)

Julien Rabischong, *Action du chlorure de diazobenzène sur les éthers oxyfumariques substitués.* En faisant agir 1/20 mol. d'éther-α-acétyl-β-oxyfumarique sur 1/20 mol. de chlorure de diazobenzène fraîchement préparé, en présence de 45gr. CH^3CO^2Na et 100cc. H^2O, il se forme du phénylhydrazone-oxalacétate d'éthyle, F. 72°-73°. Ce corps traité par la phénylhydrazine et $CH^3.CO^2H$ donne des cristaux, F. 126°-127°, d'un corps décrit sous le nom de phénylhydrazone-oxalacétate d'éthyle α. Si, au lieu d'opérer à froid, on chauffe, il se produit alors du diphényldihydrazone-oxalacétate d'éthyle. On obtient donc le même corps en faisant agir le chlorure de diazobenzène soit sur l'oxalacétate d'éthyle, soit sur l'éther α-acétyl-β-oxyfumarique. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 91-96; 20/1. Nancy, Ec. de pharm. (*A. Granger.*)

F. Bodroux, *Dérivés organo-magnésiens des hydrocarbures aromatiques dihalogénés dans le noyau : Action de l'anhydride carbonique.* Ce mém. est le développement d'une note parue aux *C. r.: Sur une méthode de synthèse des dérivés halogénés symétriques de la benzophénone;* analysée *Rép.*, 1904, 4, 136.— *Bl.*, 1904, [3], 31, 24-30; 5/1. (*A. Granger.*)

A.-E. Dixon, *Quelques composés organo-phosphoriques.* Voyez *Proc.*, 1904, 20, 41; 27/2.— *Soc.*, 1904, 85, 350-371; Mars. Cork, Queen's College, Chem. Dep. (*Ed. Salles.*)

H.-S. Raper, **J.-T. Thompson** et **J.-B. Cohen**, *Action de l'hypochlorite de soude sur les sulfonamides aromatiques.* Continuation du travail déjà publié *Proc.*, 1901, 17, 262.— *Proc.*, 1904, 20, 55-56, 11/3, et *Soc.*, 1904, 85, 371-378; Mars. Leeds, Yorkshire College. (*Ed. Salles.*)

F. Bodroux, *Oxydation des combinaisons organo-magnésiennes mixtes. Synthèse de phénols.* On fait passer un courant lent d'O ou d'air dans une éprouvette étroite renfermant la solut. organo-métallique et munie d'un réfrigérant. Quand la teinte est devenue noir verdâtre, la réact. est terminée. On traite par H^2O et agite l'éther avec une solut. alcaline, puis on traite par HCl et laisse déposer le phénol formé. En partant des: benzène monobromé, orthobromotoluène, parabromotoluène, α-bromonaphtalène, bibromonaphtalène-1:4, chlorobromonaphtalène-1:4, anisol parabromé, phénétol parabromé, l'aut. a préparé les: phénol, orthocrésol, paracrésol, α-naphtol, bromo-4-naphtol-1, chloro-4-naphtol-1, paraméthoxyphénol, paraéthoxyphénol. Dans le cas du bromo-4-naphtol-1, le rendement a été le plus élevé: 22 %; pour le chloro-4-naphtol-1, il atteint 21 % et 20 pour l'orthocrésol. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 33-36; 5/1. Poitiers, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

Bouchetal de la Roche, *Action des bases secondaires sur les carbonates phénoliques.* La diéthylamine en tube scellé est chauffée pendant une heure avec le carbonate phénolique (2mol. du premier pour 1mol. du second). Le contenu du tube extrait à l'éther, lavé à NaOH, puis HCl, est distillé. Le liq. brun que l'on obtient est le diéthylcarbamate. Le diéthylcarbamate de phényle se forme déjà à froid; on termine à 110°. C'est un liq. incolore, Eb. 15mm. 150°. Le composé correspondant d'orthocrésyle est blanc, F. 52° et Eb. 15mm. 178-179°. Avec la dipropylamine la réact. se fait lentement à l'éb., il est mieux d'opérer à 170° en tubes scellés. Le dipropylcarbamate d'orthocrésyle est liq.; Eb. 19mm. 180°. Le dérivé analogue de paracrésyle est également liq.; Eb. 185° sous 18mm. Le dipropylcarbamate de gayacyle est incolore, liq., Eb. 18mm. 196°. Avec la dibenzylamine à l'éb. la réact. est lente aussi; en recueillant la portion du produit passant à 282-284° sous 23mm. on obtient le dibenzylcarbamate de phényle en cristaux incolores. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 19-21; 5/1. (*A. Granger.*)

A.-G. Perkin et **F. Mollwo Perkin**, *Etude de l'oxydation électrolytique des phénols (I).* Voyez *Proc.*, 1904, 20, 18; 13/2. — *Soc.*, 1904, 85, 243-247; Février. (*Ed. Salles.*)

A.-G. Perkin et **A.-G. Green**, *Constitution de la phtaléine du phénol.* D'après les recherches des aut., la théorie ioniste qui explique l'action de la phtaléine du phénol sur les alcalis n'est pas suffisante, tandis que les faits semblent mieux expliqués en admettant que les changements de coloration sont dus à une variation de type faisant passer la forme quinonoïde à la benzénoïde et vice-versa. La phtaléine du quinol semble se comporter ainsi. — *Proc.*, 1904, 20, 50; 11/3, et *Soc.*, 1904, 85, 398-403; Mars. Leeds, Yorkshire College; Clothworker Research Lab. (*Ed. Salles.*)

A.-M. Clover, *Addition d'iode et d'iodure de potassium aux composés organiques contenant le groupe carbonyle.* Quand on dissout ensemble de l'iode, de l'iodure de potassium et de la benzophénone et qu'on évapore le dissolvant, le résidu contient une subst. crist. jaune d'or. Quand on fait fondre ensemble ces trois substances, par refroid. on obtient un résidu cristallin de la même apparence. Ce produit peut être obtenu pur par recristall. dans l'éther ou le chlf.; il est formé d'iode, d'iodure de potassium et de benzophénone. En sol. dil., ce corps se décompose en ses composants.

Les cristaux fondent à 100°; au-dessus il se dégage des vapeurs d'iode. Les cristaux obtenus avec le chloroforme comme solvant sont un peu différents de ceux obtenus avec l'éther; dans les deux cas, les cristaux sont des prismes hexagonaux; la différence provient de ce que les cristaux renferment du solvant. L'analyse des cristaux obtenus avec le chlf. est représentée par la formule $(C^{13}H^{10}O)^{9}(KI)^{2}I^{7}$, $CHCl^{3}$; avec l'éther, on arrive à : $(C^{13}H^{10}O)^{9}(KI)^{2}I^{8}$, $C^{4}H^{10}O$. L'anhydride benzoïque forme un composé analogue au précédent, mais plus stable. Le produit brut se prépare facil. en fondant 13 p. d'anhydride benzoïque, 6 d'iode et 3 de KI. La solubilité est à peu près la même que celle du composé de la benzophénone. Il est le mieux purifié par recrist. dans un mélange réfrigérant de sa sol. alcoolique ou dans un mélange d'éther acétique et de chlf.; il fond à 125-128°; jusqu'à cette temp. il n'y a pas de dissociation notable de l'iode, l'analyse conduit à la formule $(C^{14}H^{10}O^{3})^{12}(KI)^{4}I^{11}$.

L'anhydride phtalique donne également un composé légèr. sol. dans le chlf. et l'éther; les cristaux sont de forme irrégulière, de couleur vert foncé; leur formule est : $(C^{8}H^{4}O^{3})^{2}KI$, I^{4}.

Avec l'anhydride phénylacétique, le produit obtenu perd constamment de poids par suite de départ de l'iode; il est très soluble dans l'éther, l'alcool; sa composition correspond à la formule $(C^{16}H^{14}O^{3})^{5}(KI)^{2}$, I^{15}.

Le composé avec l'anhydride succinique est moins stable et plus difficile à purifier que les précédents; dans la plupart des cas, il est impossible d'obtenir des cristaux purs par recristallisation à cause de la dissociation qui se produit en solution. La substance est probablement représentée par : $(C^{4}H^{4}O^{3})^{4}KI$, I^{2}. Beaucoup d'autres anhydrides et cétones peuvent former des composés similaires. Le pouvoir de former ces composés dépend évidemment du groupe carbonyle. — *Am.*, **1904**, **31**, nº 3, 256-268; Mars. (*E. Theulier.*)

F.-D. Chattaway, *Transformation intramoléculaire dans les dérivés des aminocétones aromatiques.* Les acylchloroaminodérivés des cétones aromatiques subissent la transformation caractéristique des chloroamides aromatiques, où le radical halogène laisse l'azote et change de place avec un at. d'H en position para ou ortho. L'aut. a préparé ainsi un certain nombre d'aminocétones substituées que l'on ne peut préparer facil. par substitution. L'halogène prend la position *para* de préférence à l'*ortho*, mais jamais la *méta*. — *Soc.*, **1904**, **85**, 340-345; Mars, et *Proc.*, **1904**, **20**, 44; 27/2. Londres, S. Bartholomew's Hospital and College. (*Ed. Salles.*)

F.-D. Chattaway, *Transformations isomériques des diacylanilides en acylaminocétones.* Chauffées en présence d'HCl ou de chlorure de zinc, il se produit dans les diacylanilides les transformations intramoléculaires suivantes :

Az(COR)(COR) [noyau benzénique] → AzH.COR [noyau benzénique] COR (para) et AzH.COR [noyau benzénique] COR (ortho)

Il n'a pas été effectué jusqu'ici d'introduction de plus d'un groupe acylé dans le noyau.

Les produits obtenus sont toujours accompagnés de matières résineuses et goudronneuses. Seulement, dans le cas de la transformation de la dibenzanilide en benzoylaminobenzophénone, les isomères ortho et para ont été isolés en quantité. L'aut. a également étudié le cas de la transformation de la diacétanilide en acétylaminoacétophénone et de la dipropianilide en propionylaminopropiophénone, où les para dérivés ont pu être seulement isolés d'une façon satisfaisante. — *Soc.*, **1904**, **85**, 386-396; Mars, et *Proc.*, **1904**, **20**, 43-44; 27/2. Londres, S. Bartholomew's Hospital and College. (*Ed. Salles.*)

S. Ruhemann et **E.-R. Watson**, *Contribution à l'étude des β-dicétones.* Les aut. ont trouvé que, dans l'action de la potasse alcoolique sur le bibromure de benzylidèneacétophénone, il se formait l'éther éthylique du dibenzoylméthane $C^{6}H^{5}.C(O:C^{2}H^{5}):CH.CO.C^{6}H^{5}$. La potasse alc. se comporte de même vis-à-vis du bibromure de p-nitrobenzylidèneacétophénone. Ils ont aussi étudié l'action de l'ammoniaque et des bases organiques sur les dicétones oléfiniques. — *Proc.*, **1904**, **20**, 48-49; 11/3, et *Soc.*, **1904**, **85**, 456-467; Mars. Cambridge, Gonville and Caius College. (*Ed. Salles.*)

Paul Thibault, *Sur quelques combinaisons du bismuth avec les acides oxybenzoïques.* L'oxyde de Bi hydraté est sans action sur l'ac. paraoxybenzoïque, mais l'oxyde anhydre agit, au contraire, sur la solut. sat. d'ac. Après dissolution, on évapore la liqueur et l'on obtient par dessiccation complète une poudre blanche que l'on lave à l'éther rigoureusement anhydre. Le paraoxybenzoate de Bi se présente alors sous forme de poudre formée d'aiguilles transparentes, qu'une trace d'eau suffit à décomposer. Les dissolvants, sauf $H^{2}O$, décomp. ce sel; à 215°, il fond en dégageant du phénol. On peut obtenir de même le métoxybenzoate $(C^{7}H^{5}O^{3})^{3}Bi$. En traitant $Bi^{2}O^{3}$ par un excès d'ac. β-résorcylique, on a le sel correspondant : $C^{7}H^{5}O^{5}Bi$. On opère au b.-m., puis lave à l'alcool et sèche dans le vide ou à l'étuve à 110°. Le β-résorcylate de Bi est une poudre blanche formée d'aiguilles transparentes, insol. dans $H^{2}O$, les solvants ordinaires, sol. dans les ac. minéraux qui, à 208°, se décomp. sans fondre. Le même procédé de préparation peut s'appliquer à l'oxysalicylate de Bi, qui se présente également en poudre cristalline, sol. dans les acides minéraux, insol. dans les solvants ordinaires et se décomp. sans fondre à 200°. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 36-38; 5/1. Paris, Ec. de Pharmacie. (*A. Granger.*)

J.-J. Sudborough et **W. Roberts**, *Acides benzoïques diortho-substitués (V). Formation de*

sels d'acides benzoïques diortho-substitués et de bases organiques. Voyez *Proc.*, **1904**, **20**, 21 ; 13/2. — *Soc.*, **1904**, **85**, 234-243 ; Février. Aberystwyth ; University College of Wales ; Chem. Lab. (*Ed. Salles.*)

W.-H. Perkin jun., *Acide δ-cétohexahydrobenzoïque*. On fait réagir le β-iodopropionate d'éthyle sur le composé sodé du cyanoacétate d'éthyle ; il se forme ainsi le γ-cyanopentane-αγε-tricarboxylate d'éthyle ; ce corps est mis à digérer avec de l'anhydride acétique et donne l'ac. δ-cétohexahydrobenzoïque. Mis à digérer avec l'alcool méthylique et de l'ac. sulfurique, cet ac. produit le carboxyhexaméthényl-δ-cétohexahydrobenzoate d'éthyle, qui, par hydrolyse, régénère l'acide. La combinaison avec l'ac. cyanhydrique donne le nitrile de l'ac. trans-α-hydroxyhexahydrotéréphtalique $OH.C(CAz)[CH^2.CH^2]^2.CH.CO^2H$; l'acide est obtenu par hydrolyse du nitrile.

La réduction de l'ac. δ-cétohexahydrobenzoïque fournit l'ac. trans-hydroxyhexahydrobenzoïque, que HBr à chaud transforme en ac. trans-δ-bromohexahydrobenzoïque ; celui-ci, mis à digérer avec le carbonate de soude, donne l'ac. Δ^3-tétrahydrobenzoïque ; avec HBr il donne l'ac. γ-bromohexahydrobenzoïque, et avec le brome l'ac. γδ-dibromohexahydrobenzoïque.

La distillation décompose les acides *hydroxy*-cis et trans avec formation d'ac. Δ^1-tétrahydrotéréphtalique. — *Soc.*, **1904**, **85**, 416-438 ; Mars, et *Proc.*, **1904**, **20**, 51-52 ; 11/3. Manchester, Owens College. (*Ed. Salles.*)

A. Mac-Kenzie, *Ethérification de l'acide r-mandélique par le menthol et le bornéol*. Voyez *Proc.*, **1904**, **20**, 41 ; 27/2. — *Soc.*, **1904**, **85**, 378-386 ; Mars. Birmingham, University. (*Ed. Salles.*)

M. Barberio, *Action du chlorure de benzyle sur les naphtols et formation secondaire de l'anthracène*. Par l'action du chlorure de benzyle sur l'α- ou β-naphtol, en présence de zinc, de chlorure de zinc ou de pyridine, il a lieu une réaction dont l'aut. n'a pas réussi à identifier les produits. En employant le β-naphtol, il se forme aussi de l'anthracène, tandis qu'avec l'α-naphtol on obtient une substance analogue, qui est probablement un isomère. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 460-466 ; 20/1.04 : [5/9.03]. Naples, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Marussia Bakunin et **M. Barberio**, *Synthèse du benzyl-α-naphtol et de ses dérivés*. Le *benzyl-α-naphtol* ne se forme pas dans la réaction directe du chlorure de benzyle avec le naphtol en présence de zinc (voyez le mémoire précédent) ; au contraire, on l'obtient facil. lorsque l'on opère en sol. dans le benzène ou dans le chlf. En traitant le produit de la réaction par la soude et acidifiant le liquide alcalin par HCl, il se sépare le benzyl-α-naphtol, $HO.C^{10}H^6.CH^2.C^6H^5$, qui crist. de l'ac. acétique dilué en aig. blanches, F. 125-126°, très sol. dans le chlf., l'acétone, l'éther, le sulfure de carbone.

Par l'action du chlorure d'acétyle, en sol. dans le benzène, il donne un *dérivé acétylé*, $C^2H^3O.O.C^{10}H^6.CH^2.C^6H^5$, qui crist. de l'alcool en prismes monoclins, F. 87-88°. De même, avec le chlorure de benzoyle, il donne un *dérivé benzoylé*, $C^6H^5.CO.O.C^{10}H^6.CH^2.C^6H^5$, qui se forme aussi par l'action de l'ac. benzoïque en sol. dans le chlf. en prés. d'anhydride phosphorique ; il crist. de l'alcool en aig. blanches, F. 102-103°.

Le benzyl-α-naphtol se combine aussi avec l'ac. phényl-p-nitrocinnamique, en sol. dans le chlf. et en prés. d'anhydride phosphorique ; l'*éther benzyl-α-naphtolique de l'ac. phényl-p-nitrocinnamique*, $C^{15}H^{10}O^2Az.O.C^{10}H^6.CH^2.C^6H^5$ crist. de l'acétone en aig. sétacées jaunâtres, F. 155-156°. Les aut. ont préparé aussi l'*éther α-naphtolique de l'ac. phényl-p-nitrocinnamique*, qui fond à 126-127°.

Par l'action de l'ac. nitrique sur le benzyl-α-naphtol en sol. dans l'ac. acétique glacial, on obtient un *dérivé nitré* qui se décompose au-dessous de 90° et qui a probablement la composition $HO.C^{10}H^5(AzO^2).CH^2.C^6H^5$. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 467-478 ; 20/1.04 : [5/9.03]. Naples, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Marussia Bakunin et **G. Altieri**, *Synthèse du benzyl-β-naphtol et de ses dérivés*. Le *benzyl-β-naphtol* se prépare d'une manière analogue au benzyl-α-naphtol (voyez le mémoire précédent), par l'action du chlorure de benzyle sur le β-naphtol en présence de zinc, en employant comme dissolvants le benzène ou l'alcool à 96°. Il crist. de l'ac. acétique dilué en aig. blanches qui ont la composition $HO.C^{10}H^6.CH^2.C^6H^5$; F. 115-116° ; très sol. dans l'acétone et dans l'éther.

Avec le chlorure d'acétyle en sol. benzénique, il réagit avec formation d'un *dérivé acétylé*, $C^2H^3O.O.C^{10}H^6.CH^2.C^6H^5$, qui crist. de l'alcool en prismes F. 40°. Avec le chlorure de benzoyle, ou avec l'ac. benzoïque en prés. d'anhydride phosphorique, il donne un *dérivé benzoylé*, $C^6H^5CO.O.C^{10}H^6.CH^2.C^6H^5$, qui se sépare de l'alcool en aig. blanches sétacées F. 75-97°. Avec l'ac. phényl-p-nitrocinnamique en prés. d'anhydride phosphorique, il donne l'*éther benzyl-β-naphtolique de l'ac. phényl-p-nitrocinnamique*, qui se sépare du benzène en aig. jaunâtres F. 145°. — *G.*, **1903**, **33**, [II], 487-492 ; 20/1.04 : [5/9.03]. Naples, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

A. Peratoner et **A. Tamburello**, *Identité de l'acide larixinique de* Stenhouse *et du maltol*. Mémoire déjà paru aux *B.*, **1903**, **36**, 3707. (*Rép.*, **1904**, **4**, 139.) — *G.*, **1903**, **33**, [II], 478-482 ; 20/1.04 : [20/8.03]. (*Rossi.*)

Otto Diels et **Emile Abderhalden**, *Sur la réduction de la cholestérine*. (*Rectification.*) Les résult. des déterminat. cristallographiques de l'ac. $C^{20}H^{32}O^2$ sont mal indiqués, par suite d'une faute d'impression. — *B.*, **1903**, **36**, 3930 ; [4/11]. (*G. Laloue.*)

A.-W. Titherley et **J.-F. Spencer**, *Condensation du furfuraldéhyde avec le succinate de sodium*. Voyez *Proc.*, **1904**, **20**, 13 ; 30/1. — *Soc.*, **1904**, **85**, 183-192. Février. Liverpool, University. (*Ed. Salles.*)

W. Œchsner de Coninck, *Sur les sels d'or des bases pyridiques.* Réclam. de priorité concernant le chloraurate de β-lutidine. — *Bl. Acad.* (Bruxelles), **1903**, 1082-1083; 5/12. Montpellier. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Bouchetal de la Roche, *Sur les urées de la pipéridine.* En chauffant en tube scellé à 170° de l'urée avec un excès de pipéridine, on obtient un liq. visqueux qui crist. dans le vide au-dessus de H^2SO^4, en donnant des aig. incolores de pipéridylurée, F. 93°. L'urée de la pipéridine et de la métachloraniline $CO(AzH.C^6H^4Cl)AzC^5H^{10}$ s'obtient à partir de l'urée de la métachloraniline; aig. incolores, F. 149°,5. L'aut. a prép. les urées mixtes de la parachloraniline, F. 173-174°; de la métabromaniline, F. 157°; de la parabromaniline, F. 188°; de la nitrotoluidine-1 : 2 : 5, F. 152°. Avec H^2SO^4 il y a départ de CO^2 et formation d'amine sulfonée; $HAzO^3$ transforme ces urées en agissant comme oxydant et corps nitrant. Les réducteurs : Fe et ac. acét., Sn et HCl sont sans action, sauf le cas d'un groupement nitré; il y a alors réduction et formation de pipéridine, CO^2 et diamine. Les bases comme KOH et NaOH ne saponifient pas à l'éb.; mais à 180° quand on chauffe KOH alcoolique avec ces urées, elles sont détruites et régénèrent l'amine et la pipéridine. Cl et Br sur l'urée de la pipéridine et de l'aniline donnent des urées trichlorée $CO(AzH.C^6H^2Cl^3)AzC^5H^{10}$ ou tribromée. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 21-23; 5/1. (*A. Granger.*)

H.-A.-D. Jowett, *Constitution de l'épinéphrine.* Voyez *Proc.*, **1904**, **20**, 18; 13/2. — *Soc.*, **1904**, **85**, 192-197; Février. Londres; Wellcome Chemical Research Lab. (*Ed. Salles.*)

Huiles essentielles, matières odorantes naturelles et artificielles.

P. Jeancard et **C. Satie**, *Recherches comparatives sur les essences de géranium de Cannes.* Le *Pélargonium odoratissimum* est cultivé aux environs de Cannes et l'on en fait une coupe par an, fin août à fin septembre. Les nuits froides diminuent la proportion des alcools; cette diminution n'est pas compensée par une éthérification plus active. Le rapport des deux alcools terpéniques : géraniol et citronellol, varie puisque les alcools diminuent et que la teneur en éthers reste constante; il y a augmentation du citronellol et diminution du géraniol. Les résultats d'expérience portant sur trois années de travail montrent que les constantes physiques de l'essence de géranium n'évoluent qu'entre de très faibles limites. Pour le néroli et le petit grain, l'abaissement de t. amène également une diminution de la teneur en alcools, mais pour ces corps on constate qu'alors il y a une compensation provenant d'une éthérification plus active. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 43-49; 5/1. Cannes. (*A. Granger.*)

Jeancard et **Satie**, *Recherches comparatives sur les essences de petit grain.* Le mém. renferme une série de déterminations comparatives effectuées en 1901, 1902, 1903 sur le poids spécifique, le pouvoir rotatoire, la solubilité, la viscosité, l'acidité, l'indice de saponification, les alcools, sur des échantillons provenant des cultures de ces trois années. De juin à janvier le poids spécifique, la viscosité, l'indice de saponification augmentent, le pouvoir rotatoire devient lévogyre, la solubilité et la teneur en alcools diminuent. Les variations se font en ordre inverse de janvier à juin. — *Bl.*, **1903**, [3], **29**, 1088-1093; 20/11. (*A. Granger.*)

E. Tardy, *Sur l'huile essentielle de Boldo.* L'essence de feuilles de boldo renferme : un carbure térébenthénique divalent et dextrogyre, un carbure terpénique tétravalent, lévogyre; de l'aldéhyde cuminique, du terpilénol inactif, une petite quantité d'eugénol, de l'ac. acétique et un sesquiterpène gauche, ce dernier se formant probablement au cours des traitements. — *J. Pharm. Chim.*, **1904**, **19**, 132-136; [1/2]. (*H. Leroux.*)

S. Gulli, *Sur les essences de cédrat.* On comprend sous ce nom deux essences différentes : celle du *Citrus medica citreagibocarpo (Cedrino)*, et celle du *Citrus medica citrea (Cedro)*. La première est fabriquée seulement dans les environs de Reggio-Calabria, en quantité très limitée; D = 0,851, pouv. rotat. = 80°, 50', Eb. (sous 10mm.) = 60°-100°. On peut déceler ses falsifications en la distillant dans le vide, et recueillant les premiers fractionnements ; ceux-ci doivent avoir un pouv. rotatoire plus élevé que l'essence.

La deuxième essence a, lorsqu'elle est pure, une D = 0,869-0,870 et un pouv. rotat. = 65°30' — 67°. — *L'Orosi*, **1903**, **26**, 73-78. Reggio Calabria. (*Rossi.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

G.-A. Venturi, *Recherche de l'acide sulfurique libre dans le vinaigre.* D'après les expériences de l'aut., on peut déceler dans le vinaigre des quantités d'ac. sulfurique supérieures à 0,75 %, en se basant sur l'inversion rapide qu'il produit dans une sol. de sucre. — *Staz. Sperim. Agrarie*, **1903**, **36**, 743-750. Modena, Lab. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Edward-H. Keiser et **S.-W. Forder**, *Une nouvelle méthode pour la détermination de la chaux libre et étude de la chaux appelée « dead burnt ».* Les différentes méthodes pour doser la chaux libre dans les ciments de Portland ou autres matières similaires pèchent toutes par ce point: c'est que, à côté de la chaux libre, il y a des composés basiques de chaux tels que les silicates bi et tricalciques, qui sont décomposés par l'eau avec formation de chaux libre. La méthode décrite repose sur le fait que la chaux non combinée se combine presque instantanément avec l'eau, tandis que les silicates basiques de chaux réagissent beaucoup plus lentement avec l'eau. On pèse une quantité de substance à examiner, 0,2 à 0,5gr., on chauffe dans un creuset de platine pour chasser l'humidité et on repèse.

Quelques gouttes d'eau distillée, récemment bouillie, sont ajoutées et on place le creuset dans un cylindre en laiton portant un tube d'entrée et un tube de sortie et on chauffe à 85° pendant 30 min. Alors on fait passer un courant d'air et on élève la temp. à 185°; l'air est exempt de CO^2 et de H^2O; on laisse le courant d'air une demi-heure et on laisse refroidir le creuset dans un dessiccateur et on pèse. L'accroissement de poids est le poids de l'eau nécessaire à la chaux vive pour se transformer en hydrate. La chaux fortement calcinée ou « dead burnt » devient inactive envers l'eau d'après plusieurs auteurs; de la chaux passée au four électrique reprenait de l'eau après 24h. de contact avec l'eau et après 2h. à 85°. La chaux combinée avec la silice en quantités n'excédant pas 3 mol. de chaux pour 1 de silice n'est attaquée par l'eau que très lentement; les aluminates sont hydratés beaucoup plus rapid. Si un ciment de Portland contient moins de 10 % d'alumine et qu'il absorbe plus de 3 % d'eau, l'excès est dû à la chaux libre présente. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 2, 153-162; Février. (*E. Theulier.*)

A. Leclère, *Méthode de séparation de l'alumine et du fer par l'emploi de l'acide formique.* On réduit la solut. de manière à ce qu'elle soit à l'état ferreux et légèrement acide par H^2SO^4. La réduction s'opère bien avec l'hyposulfite d'AzH^3. On ajoute à la liqueur du formiate d'AzH^3 en excès et on porte à l'ébull. Fe reste dissous et il se ppte du formiate d'Al basique. — *C. r.*, **1904**, **138**, 146-147; [18/1*]. (*A. Granger.*)

Léon Débourdeaux, *Titrage des manganèses.* Comparons les deux séries de réactions suivantes, représentant la préparation de Cl avec les divers oxydes de Mn et la destruction de ces divers oxydes par l'ac. oxalique en présence de H^2SO^4 :

$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + Cl^2 + 2H^2O$	$MnO^2 + C^2O^4H^2, 2H^2O + H^2SO^4 = MnSO^4 + 2CO^2 + 4H^2O$
$Mn^2O^3 + 6HCl = 2MnCl^2 + Cl^2 + 3H^2O$	$Mn^2O^3 + C^2O^4H^2, 2H^2O + 2H^2SO^4 = 2MnSO^4 + 2CO^2 + 5H^2O$
$Mn^3O^4 + 8HCl = 3MnCl^2 + Cl^2 + 4H^2O$	$Mn^3O^4 + C^2O^4H^2, 2H^2O + 3H^2SO^4 = 3MnSO^4 + 2CO^2 + 6H^2O$

On voit que 1 mol. d'ac. oxalique détruit correspond à 1 mol. de Cl dégagé. Il n'y a donc qu'à titrer $C^2O^4H^2.2H^2O$ détruit dans la liqueur résultant du traitement de l'oxyde à examiner par un poids connu de $C^2O^4H^2,2H^2O$. D'autre part, HCl détruit et saturé correspond acidimétriquement à la somme de H^2SO^4 saturé et $C^2O^4H^2,2H^2O$ détruit. En titrant avec l'ammoniaque en présence de fluorescéine avant et après, on déduit l'ac. oxalique détruit et H^2SO^4 combiné: on a par suite la quantité de HCl nécessaire à la fabrication. — *C. r.*, **1904**, **138**, 88-89; [11/1*]. (*A. Granger.*)

Emm. Pozzi-Escot, *Réactions colorées de l'acide molybdique.* En ajoutant quelques gouttes d'une solut. de tanin à une solut. d'ac. molybdique, il se produit une solut. orange tirant sur le rouge quand la liq. est concentrée, et sur le jaune, quand elle est diluée. Pour avoir le maximum de sensibilité, il faut opérer en solut. neutre. — *C. r.*, **1904**, **138**, 200; [25/1*]. (*A. Granger.*)

E. Barral, *Quelques réactions colorées de la pilocarpine.* Une sol. dil. de pilocarpine, chauffée avec du persulfate de sodium, est colorée en jaune avec dégag. de vapeurs alcalines; avec l'ac. sulfurique formolé, on observe une suite de colorations allant du jaune au brun rouge; le réactif de Mandelin se colore en jaune d'or, puis en bleu clair. — *J. Pharm. Chim.*, **1904**, **19**, 188-189; [15/2]. (*H. Leroux.*)

E. Barral, *Deux nouvelles réactions de l'acétanilide.* Le réactif phosphomolybdique donne avec une sol. d'acétanilide un ppté jaune, soluble à chaud. Le réactif de Mandelin produit une coloration rouge virant au brun. Ces réactions permettent de différencier l'acétanilide de la phénacétine. — *J. Pharm. Chim.*, **1904**, **19**, 237; [1/3]. (*H. Leroux.*)

E. Barral, *Nouvelles réactions colorées de la phénacétine.* Le réactif phosphomolybdique avec une sol. aq. de phénacétine donne un ppté jaune, sol. à chaud; le persulfate de sodium produit une coloration jaune devenant orangée à l'ébull.: l'eau bromée, chauffée avec des cristaux de phénacétine, les colore en rose; le réactif de Millon se colore en rouge, puis fournit un ppté jaune. — *J. Pharm. Chim.*, **1904**, **19**, 237-238; [1/3]. (*H. Leroux.*)

E. Gabutti, *Sur une réaction différentielle entre le chloral et le butylchloral.* Le butylchloral du commerce contient souvent du chloral que l'on peut déceler par une sol. d'ac. pyrogallique dans l'ac. sulfurique conc.; celle-ci donne à chaud une coloration bleue avec le chloral, rouge avec le butylchloral. — *Boll. Chim. Farm.*, **1903**, **42**, 777-778; Décembre. Sienne, Lab. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

E. Baroni, *Analyse et préparation de la créoline.* L'aut. décrit une méthode rapide d'analyse de la créoline qui comprend les déterminations des alcalis, des résines, des huiles de goudron et des phénols. Il décrit aussi la préparation de quelques variétés de créoline. — *Boll. Chim. Farm.*, **1903**, **42**, 779-782; Décembre. (*Rossi.*)

J. König, *Détermination du degré de trouble et de l'intensité colorante des liquides, ainsi que de la teneur en couleur des solutions colorées au moyen du diaphanomètre.* L'aut. étudie au moyen du diaphanomètre construit par Krüss les troubles prod. par l'alumine, l'hydroxyde ferrique, le sulfure ferreux, l'albumine, l'intensité colorante des sol. d'iode, d'ac. picrique, de la bière et du vin rouge; il fait le dosage de AzH^3, de l'oxyde de fer, et étudie comparativement la teneur en colorants de sol. de diverses conc. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u G. Mittel*, **1904**, **7**, 129-141; 1/2. Münster i-W. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Roncali, *Sur la composition de l'alcool de marc.* L'aut. a analysé des alcools de marc en déterminant la densité, l'alcool, l'acidité, les aldéhydes, les éthers, le furfurol et les alcools supé-

rieurs. Dans quelques échantillons il a dosé aussi l'alcool méthylique, l'acétal et le méthylal. — *Staz. Sperim. Agrarie*, 1903, 36, 931-940. (*Rossi.*)

T.-E. Thorpe, *Dépendance mutuelle des critériums physique et chimique dans l'analyse des matières grasses du beurre*. La nature chimique des matières grasses du beurre dépend, dans une certaine mesure, des influences climatériques auxquelles sont soumises les vaches, de la nature et de la quantité de nourriture, de la race des animaux, de leur période de lactation et de leur individualité. — *Proc.*, 1904, 20, 12; 30/1. (*Ed. Salles.*)

H. Lührig, *Sur l'appréciation de la valeur des pâtes aux œufs*. La méth. de JUCKENACK est basée sur l'augm. de la quant. d'ac. phosphorique sol. dans l'alc., d'après la quant. d'œufs ajoutés. Les nouvelles exp. de l'aut. montrent que l'éther ne dis. que la lécithine lib., que l'ac. phosphorique des extraits alc. ultérieurs contient de la lécithine combinée à la vitelline, et que l'ac. phosphorique insol. dans l'alc. est partagé entre la nucléine, l'ac. glycérophosphorique et ses comb., et les phosphates insol. JUCKENACK a trouvé dans le jaune de l'œuf une quant. d'ac. lécithine-phosphorique de 58,1 % sol. dans l'éth. LÜHRIG préfère d'abord chauffer la subst. à t. élevée pour établir les données afin de pouvoir faire des comparaisons non entachées d'erreur. — *Z. Untersuch. Nahrungs u. G. Mittel*, 1904, 7, 141-151; 1/2. Chem. Untersuchungsamt Stadt Chemnitz. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

(p. 8)

C. Barthel, *Les méthodes d'extraction peuvent-elles donner des résultats faux pour la détermination de la matière grasse dans le lait écrémé*. Le proc. GOTTLIEB donne touj. des rés. très précis, car le lait est forcé d'abandonner à l'éth. toute la mat. grasse, quel que soit l'état de div. des globules gras; dans les méth. d'extraction, les globules les plus fins sont touj. retenus dans les pores de la mat. poreuse. — *Rev. gén. du lait*, 1903, 3, 25-29, 30/10. Lab. de la Comp. Separator, à Hamra (Suède). (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P. Wieske, *Analyse acido-butyrométrique du petit lait*. Les essais de l'aut. montrent que les diff. ne sont guère plus grandes que les résult. gravimétriques et qu'ils concordent avec toute l'approximation désirable avec les valeurs gravimétriques des mêmes petits laits. — *Rev. gén. du lait*, 1903, 3, 30-37; 30/10. Lab. de la laiterie Gerber, à Zurich. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P. Wieske, *L'utilité d'une analyse journalière du beurre*. — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 201-203; 15/2. Lab. laiterie Gerber, Zurich. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Winter et **E. Parmentier**, *La cryoscopie du lait*. Historique de la question; technique suivie par WINTER pour l'emploi du therm. et la fixation du zéro. L'abaissement du point de congél. est constant, soit — 0,54 à — 0,57 pour tous les laits non mouillés, quels que soient l'état d'écrémage, la race de la vache, la période de lactation, l'âge, l'individualité, l'état du rut et de grossesse, le quartier du pis, le choix des aliments. Dans certains cas de maladie, la constante est dépassée. Les aut. dét. ensuite le mouillage du lait en se basant sur les variations du point de congélation, qui est moins éloigné de celui de l'eau dist. à mesure que le mouillage augm. — *Rev. gen. du lait*, 1904, 3, 193-200; 15/2; 217-224; 30/2; 241-247; 15/3. Fac. de méd. de Paris et Hop. Tenon à Paris. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Cantoni, *Appareil pour déterminer la solubilité des sels dans des solvants autres que l'eau et à des températures supérieures à 100°*. La partie principale de cet appareil est un vase de verre fermé par un bouchon livrant passage : 1° à un réfrigérant à reflux dans le tube central duquel passe la tige d'un agitateur; 2° un cylindre de porcelaine dont la partie inférieure est perforée et garnie d'un filtre de coton de verre puis d'amiante. La partie supérieure de ce filtre est recourbée en siphon. Ainsi monté, le flacon plonge dans un bain d'huile. Lorsque la t. voulue est atteinte, il suffit d'amorcer le siphon pour que le liquide à étudier contenu dans le vase soit filtré automatiquement. *A. ch. anal.*, 1904, 9, 81; Mars. (*G. Reverdy.*)

N. Tarugi, *Les sels d'hydroxylamine dans l'analyse qualitative*. L'application des sels d'hydroxylamine à la séparation qualitative des métaux n'est pas possible en présence de platine. Celui-ci n'est pas ppté en sol. très diluée; en sol. conc. à chaud, il se forme un mélange de chloroplatinate d'ammonium, de la base d'UHLENHUTH et du vert de MAGNUS, qui ne permet pas une séparation du platine, de l'or et du mercure. — *G.*, 1903, 33, [II], 449-454; 20/1.04. Pise Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

L. Robin, *Nouvel indicateur pour l'alcalimétrie*. Peser 10gr. fleurs de mimosa, chauffer à commencement d'ébull. avec 200 d'eau. On ajoute alors 50cc. d'alcool à 95°, puis après une heure de repos on filtre. Conserver à l'abri de la lumière. Cette solution prend une teinte jaune d'or avec les alcalis et se décolore (revient au jaune paille) par les acides. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 130; Avril. (*G. Reverdy.*)

Launcelot W. Andrews, *Une nouvelle méthode volumétrique d'un emploi général*. Si dans une sol. d'un iodure on ajoute KIO^3, en présence d'HCl, on a dépôt de I suivant la réact : $5\ KI + KIO^3 + 6\ HCl = 6\ KCl + 3\ I^2 + 3\ H^2O$; vient-on à ajouter un excès de KIO^3, I passe à l'état de ICl, la réact. se passant alors suivant la formule $2KI + KIO^3 + 6\ HCl = 3\ KCl + 3\ ICl + 3\ H^2O$. La liqueur se colore dans le premier cas, et si on a soin d'y ajouter du chlf. on voit ce dernier entraîner I et prendre une teinte violette. Dans le second il y a décoloration. L'aut. tire de ces deux réactions une méthode de dosage. Pour titrer les iodures par exemple, il verse une solut. titrée d'iodate ac. de K, $KH(IO^3)^2$, dans la solut. d'iodure alcalin, additionnée de chlf. Le titrage se fait dans un flacon afin de permettre l'agitation après chaque addition d'I. Ce mode de dosage volumétrique

peut s'appliquer au dosage de I libre, des chromates, des chlorates, de Sb et As, de Fe. Pour titrer les chromates, on dissout le chromate dans une solut. de KI de teneur connue, en employant un peu plus de 3 mol. d'iodure pour 2 de chromate. Après addition de 5cc. de chlf. et d'autant d'HCl, on titre jusqu'à décoloration. La différence entre l'iodate employé pour l'iodure seul et le mél. d'iodure et chromate donne la quantité qui correspond à ce dernier. Le procédé à suivre pour les chlorates est le même. Le dosage de As repose sur l'équation : $2\,AsCl^3 + KIO^3 + 5\,H^2O = 2H^3AsO^4 + KCl + ICl + 4\,HCl$. La difficulté de la méthode réside dans l'acidité de la liqueur; il faut une quantité suffisante d'HCl, mais non un excès. On ne doit pas dépasser 25 °/₀ et tomber au-dessous de 12 à 15 °/₀, car un excès rend peu nette la fin de la réact. Le dosage de Sb s'effectue de même. Le dosage de Fe, par le procédé à l'iodate, est lent à la fin de la réact. — *Z. anorg. Ch.*, **1903**, **36**, 76-83; 23/7. Jowa, Université. (*A. Granger.*)

K. Farnsteiner, *Sur l'acide sulfureux organique combiné dans les denrées alimentaires.* Les nombreuses recherches de l'aut., notamment sur les conserves de fruits, ont dém. que les méth. actuelles de dosage sont défectueuses. — *Z. Untersuch. Nahrungs u. G. Mittel*, **1904**, **7**, 449-470; 15/4. Staatl. Hyg. Inst. Hamburg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

R. Silberberger, *Sur la détermination du soufre dans les pyrites.* L'aut. répond aux observations de LUNGE que la généralité de l'emploi du procédé de ce dernier n'est pas une preuve de son exactitude. Il persiste à affirmer que l'emploi de la méthode LUNGE à la détermination du S dans les pyrites peut donner des résultats trop élevés de 1 à 2 °/₀. — *B.*, **1903**, **36**, nº 17, 4259-60 ; 29/12, [1/12]. (*L.*)

A. Dubosc, *Dosage des sulfocyanures en présence des sels précipitant l'azotate d'argent.* Le procédé est basé sur l'oxydation de l'ac. sulfocyanique en ac. sulfurique à l'aide des liqueurs provenant de l'électrolyse des chlorures purs et qui contiennent environ 20gr. de chlore au litre. On dissoudra la prise d'essai dans 50cc. d'eau, on ajoute 2gr. de $BaCl^2$ et 50cc. de la sol. électrolytique oxydante. Après 10 minutes, on ajoute 10cc. HCl pur ; il ne reste plus qu'à peser $BaSO^4$ après lavage. Son poids multiplié par 0,2532 donne celui de l'ac. sulfocyanique. Les sulfures solubles doivent avant l'opération être transformés en sulfures insolubles ; les sulfates sont titrés par un essai direct. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 45 ; Février. (*G. Reverdy.*)

Léon Debourdeaux, *Sur un nouveau procédé de dosage volumétrique de l'azote nitrique.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1903**, **3**, 479. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 3-6, 5/12. *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 55-60 ; Février. (*A. Granger.*)

A. Pagnoul, *Dosage de traces de nitrates dans les liquides chargés de matières organiques.* Le dosage de l'azote nitrique par le proc. SCHLÖSING ne donne plus de résultats exacts quand il s'agit de déterminer de faibles quantités en présence de matières organiques, notamment du sucre. L'aut. fait d'abord subir à la sol. à analyser une épuration préliminaire par le sous-acétate de plomb ; à une portion aliquote du filtrat, il ajoute une certaine quantité de permanganate alcalin et porte à l'ébullition. Cette addition est répétée jusqu'à ce que la coloration rose persiste. On ajoute alors un ou deux dgr. de noir animal en poudre, exempt de nitrates, laisse refroidir et jauge à un volume connu ; sur une portion du filtrat, on dose les nitrates par le procédé colorimétrique de GRANDVAL et LAJOUX. — *Bl. sucr. et dist.*, **1903**, **21**, 602-608 ; Décembre. (*E. Sellier.*)

J. Katz, *Dosage du phosphore dans l'huile phosphorée.* L'auteur applique la méthode de STRAUB qui consiste à former du phosphure de cuivre et doser l'ac. phosphorique après oxydation. Le remplacement du sulfate de cuivre par de l'azotate rend la méthode plus rapide. 10gr. d'huile phosphorée sont agités avec 20cc. d'une sol. d'azotate de cuivre à 5 °/₀ jusqu'à formation d'une émulsion noirâtre, qui est alors additionnée de 50cc. d'éther et peu à peu de 10cc. d'eau oxygénée. Par agitation énergique la coloration disparaît et la sol. aq., séparée de la couche éthérée, est concentrée au bain-marie après addition de quelques gouttes d'HCl. La liqueur filtrée est additionnée d'ammoniaque en quantité suffisante pour redissoudre le ppté d'abord formé et traitée par la mixture magnésienne. — *Archiv der Pharm.*, **1904**, 121-138 ; [5/3]. (*H. Leroux.*)

F. Mylius et **A. Meusser**, *Sur la détermination de l'acide borique à l'état de phosphate.* Il existe plusieurs variétés, contenant plus ou moins d'eau, de la combinaison BPO^4 ; elles se distinguent par leurs vitesses de saponification et peuvent être précipitées soit par SO^4H^2, soit par l'ac. acét., soit encore par l'anhydride acét. — Les modifications facilem. saponif. deviennent, par chauffage à 400°, très stables vis-à-vis de l'eau. Lorsqu'on chauffe ces modifications au rouge blanc, il y a cristallisat. et sublimation. — Lorsqu'on évapore des solut. contenant à la fois de l'ac. borique et de l'ac. phosphorique, l'acide borique cristallise d'abord et les deux ac. ne réagissent l'un sur l'autre qu'après le départ de toute l'eau. — Les aut. ont constaté que la présence de PO^4H^3 évite la volatilisation de BO^3H^3 avec la vapeur d'eau: cette volatilisation est totalement empêchée lorsqu'on ajoute de l'AzH^3. Par contre on peut enlever à BPO^4 le PO^4H^3 en excès par entraînement à la vapeur. On voit donc qu'on peut obtenir BPO^4 *pur* en combinant l'emploi de AzH^3 et de PO^4H^3 avec l'entraînement à la vapeur d'eau ; cette méthode pourra donc servir à la détermination quantitat. de BO^3H^3. — *B.* **1904**, **37**, 397-401 ; [15/1]. Phys. techn. Reichsanstalt. Charlottenburg. (*G. Laloue.*)

K. Jacobi, *Détermination rapide de l'acide borique dans le borax.* L'aut. a constaté que si l'on ajoute de la glycérine à une sol. de borax, la sol. devient acide à la phénol-phtaléine. A la titration, le point neutre correspond à la formation de métaborate. Dans ce cas, il faut exactement la moitié de la quantité d'alcali qui aurait été nécessaire si tout l'ac. borique avait été à l'état libre. On dissout

donc 2 à 4$^{gr.}$ de borax dans l'eau, ajoute un excès de glycérine, qq. gouttes de phénolphtaléine et on titre avec la potasse N/2. On déduit la correction pour la glycérine et multiplie par 0,0175 ; le produit est égal à la moitié de l'acide borique total présent. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 1, 91-92 ; Janvier. (*L.*)

K. Jacobi, *Détermination des alcalis en présence de borates*. La substance, débarrassée de toute substance étrangère, est évaporée à sec avec HCl ; puis on ajoute de l'eau, chauffe et filtre dans une capsule de platine tarée. On évapore à sec, puis chauffe jusqu'au rouge sombre ; l'ac. borique est rendu anhydre et toute trace de comp. ammoniacaux est chassée. On pèse à froid ; la capsule contient B^2O^3, et du chlorure et du borate de Na ou K. On dissout dans l'eau et détermine le sodium présent par titration à l'ac. sulfurique N/2 avec le méthylorange comme indicateur. L'ac. borique total est ensuite déterminé par KOH N/2 en présence d'un excès de glycérine et avec la phénolphtaléine comme indicateur. La somme de l'ac. borique et de Na^2O dans le borate, soustraite du poids total, donne NaCl. S'il y a du potassium présent, on le détermine dans une portion séparée. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 1, 88-91 ; Janvier. (*L.*)

L. Carcano et **R. Namias**, *Sur la détermination volumétrique du fer à l'état ferrique*. La méthode proposée est celle de FRESENIUS, fondée sur l'action de l'iodure de potassium sur le chlorure ferrique et titration de l'iode mis en liberté : $2\,FeCl^3 + 2KI = 2\,FeCl^2 + 2\,KCl + I^2$. D'après les aut., pour obtenir des résultats exacts, il faut empêcher la réaction inverse par l'addition de chloroforme. — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 54-56 ; *Annuario della Soc. chim. di Milano*, **1904**, **11**, 34-38. Milan. Janvier. (*Rossi.*)

L. Debourdeaux, *Titrage des oxydes de manganèse*. Mém. déjà paru aux *C. r.* et au *Bl.* et analysé dans le *Rép.* — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 121-123 ; Avril. (*G. Reverdy.*)

W.-G. Waring, *La détermination volumétrique du zinc*. La méthode de titration du Zn par le ferrocyanure, quoique l'une des meilleures, donne souvent des résultats contradictoires parce qu'on n'observe pas toutes les précautions requises. Les causes d'erreur résident dans : la volatilisation du Zn à l'état de chlorure, sa recombinaison avec SiO^2, la décomp. imparfaite par les ac., l'occlusion par l'hydrate de fer, la présence de certains métaux, etc.

Voici la méthode recommandée par l'aut. et applicable au carbonate pur ou contenant seulement Zn, Pb, Fe et la gangue : 0$^{gr.}$,5 de minerai fin. broyé sont versés dans un flacon à fond plat avec 4$^{cc.}$ d'ac. nitrique et autant d'HCl conc., et chauffés jusqu'à cessation de dégag. de vapeurs rouges. On ajoute 3$^{gr.}$,5 de AzH^4Cl granulaire et on continue à bouillir jusqu'à ce que la masse devienne pâteuse. On ajoute 30$^{cc.}$ d'eau chaude, agite, ajoute 6 à 7$^{cc.}$ AzH^3 conc., fait bouillir une minute, filtre et lave avec AzH^3 dil. Le ppté d'hydrate de fer retient bcp. de Zn : aussi on le dissout dans HCl, filtre, ppte à nouveau par AzH^3 et lave.

On réunit les filtrats ammoniacaux cont. le zinc, ajoute 15$^{cc.}$ HCl, chauffe à 50°-60° et titre avec le ferrocyanure en ralentissant vers la fin. Lorsqu'on approche de la limite précise, une goutte de la sol. noircira momentanément lorsqu'on l'approche d'une goutte d'une sol. d'acétate d'uranium, mais la color. disparaîtra aussitôt que les deux gouttes seront mélangées. Cette réaction est très délicate.

L'aut. décrit les modifications à apporter : 1° lorsque le minerai contient des silicates solubles ; 2° pour des minerais contenant Mn, Cu ou Cd : 3° pour des minerais pauvres, des scories, etc. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 1, 4-29 ; Janvier. Lab. of Waring and Son, Webb City. (*L.*)

A. Hollard, *Influence de la nature physique de l'anode sur la constitution du peroxyde de plomb électrolytique ; application à l'analyse*. Le peroxyde de plomb déposé sur le platine platiné est toujours accompagné de superoxyde en quantité variable, d'où le rapport $\frac{Pb}{Pb^2O} = 0,866$ ne peut servir au calcul du plomb et doit être remplacée par une valeur calculée à l'aide d'une courbe. Remplaçant le platine platiné par le platine dépoli, la suroxydation se produit encore, mais très régulièrement et n'est plus proportionnelle à la dilution ; le facteur analytique est alors constant et égal à 0,853. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 125 ; Avril. (*G. Reverdy.*)

A. Wohl, *Détermination de la quantité de métal contenue dans la poudre de zinc*. DE KONINCK (*Bl. Assoc. Belge Chim.*, **17**, 112) pour cette déterminat. mesure dans un appareil spécial le vol. d'H qui se dégage pendant l'attaque de la poudre par HCl. — L'aut. trouve que le volumètre à gaz par lui décrit pour la mesure de CO^2 dans l'analyse des carbonates peut donner des résultats encore plus satisfaisants. Nous renvoyons aux *B.*, **36**, 1420 pour la description de cet appareil et l'indication des corrections à faire — elles sont les mêmes dans les deux cas — avec les variations de température. — *B.*, **1904**, **37**, 451-453 ; [28/1]. I. Univ. Lab. Berlin. (*G. Laloue.*)

H.-H. Pringsheim, *Sur un procédé rapide pour la détermination quantitative du chlore, du brome et de l'iode dans les combinaisons organiques au moyen du peroxyde de sodium*. Une quant. pesée de substance (0$^{gr.}$,2), mélangée d'une quant. variable de peroxyde de Na, est placée dans un creuset en acier fermé par un couvercle percé d'un trou. Par ce trou, on enfonce un fil de fer incandescent qui produit la combustion ; ensuite, on jette le creuset dans une capsule de porcelaine remplie d'eau et on chauffe jusqu'à dissol. complète. La sol. est filtrée et traitée par SO^2 qui neutralise l'alcali et réduit les ac. oxyhalogénés formés. On ajoute de l'ac. nitrique et on ppte l'halogène par le nitrate d'Ag. — *B.*, **1903**, **36**, nº 17, 4244-45 ; 29/12, [26/11]. Harvard Univ., Chem. Lab. (*L.*)

R.-B. Gibson, *La détermination de l'azote par la méthode de Kjeldahl*. KUTSCHER et STEUDEL (*Z. physiol. Ch.*, **1903**, **39**, 12) ont récemment mis en doute l'applicabilité de la méthode de KJEL-

DAHL à la détermination de l'Az dans les prod. physiologiques. L'aut. montre que leurs résultats défectueux tiennent à la durée insuffisante du chauffage. Il a lui-même dosé l'Az dans des produits comme les ac. urique et hippurique, la leucine, la tyrosine, l'ac. amino-benzoïque, le caséinogène, en chauffant avec 20cc. d'ac. sulfurique et 10gr. de sulfate de K pend. des temps variables, et il a obt. des résultats satisfaisants. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 1, 105-110; Janvier. Yale Univ., Lab. of physiol. Chem. (*L.*)

C. Trabot, *Action des molybdates sur les polyphénols et leurs dérivés.* Réactif : 10gr. molybdate d'ammoniaque dissous à chaud dans 100cc. d'eau et additionnés de 10cc. SO^4H^2 conc. L'hydroquinone en sol. aq., traitée par qq. gouttes de réactif à l'ébul., plus ou moins prolongée, donne une coloration bleue très stable. Cette coloration avivée par NaOH perd sa stabilité. La pyrocatéchine et résorcine ne donnent rien. Le diamidophénol, le métol, la p-phénylènediamine donnent cette réaction, qui semble caractéristique de la position para. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 123; Avril. (*G. Reverdy.*)

B. Glasmann, *Méthode volumétrique pour la détermination du contenu d'un nitrotoluène brut en paranitrotoluène.* Le nitrotoluène brut est réduit par Fe + HCl dans la toluidine corresp. et celle-ci est titrée par la méthode de ROSENSTIEHL modifiée : 0gr.,2 à 0gr.3 du mélange de toluidines sont dissous dans 80cc. d'éther. On ppte la paratoluidine par 25cc. d'une sol. éthérée à 5 % d'ac. oxalique, on filtre le ppté et on le lave avec l'éther jusqu'à ce que le filtrat ne laisse aucun résidu par évapor. On porte alors le ppté avec le filtre dans le vase où a eu lieu la pptation, on le dissout dans l'eau chaude et on le titre par la soude N/10 avec la phénolphtaléine. — *B.*, **1903**, **36**, nº 17, 4260-61; 29/12, [8/12]. Odessa, Lab. privé. (*L.*)

Carl Schwalbe, *Contribution à la connaissance de la réaction thiophénique de Liebermann.* L'aut. a constaté que la réaction décrite par LIEBERMANN (*B.*, **16**, 1473), consistant à ajouter SO^4H^2 nitrosé au bzn. à examiner, ne se produit plus avec beaucoup de sortes de « bzn. pur » que l'on trouve aujourd'hui dans le commerce. Cependant ces bzn., ainsi que l'aut. a pu s'en rendre compte par d'autres moyens, contiennent du thiophène. Il a donc été amené à conclure que ces produits renferment un nouveau corps, capable de marquer la réaction de LIEBERMANN, et il pense que les bzn. qui renferment ce corps ne proviennent pas des goudrons des usines à gaz, mais des usines à coke. L'aut. reviendra sur la nature chimique de ce nouveau corps étranger du bzn. — *B*, **1904**, **37**, 324-325; [18/1]. Darmstadt. (*G. Laloue.*)

G. Patein, *Une réaction de la cryogénine* $AzH^2.CO.AzH.AzH(C^6H^4.CO.AzH^2)$. La cryogénine est totalement pptée de sa sol. dans l'alcool à 90° si l'on ajoute 1cc. formol à 40 %, de l'eau et quelques gouttes HCl. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 130; Avril. (*G. Reverdy.*)

Grimbert, *Recherche de l'urobiline dans les urines.* L'urine déféquée par le sulfate mercurique (DENIGÈS) est traitée par la méthode ROMAN et DELLUC. 30cc. d'urine sont additionnés de 20cc. de réactif mercurique (SO^4H^2, 20cc.; eau 100cc.; oxyde jaune de mercure 5gr.); après quelques minutes le mélange est filtré, et le liquide filtré est agité avec 5cc. de chloroforme. Ce dernier, séparé, est additionné d'une sol. alcoolique d'acétate de zinc (acétate de zinc, 0,10; alcool à 95°, 100cc.; ac. acétique, quelques gouttes) tant qu'il se produit un trouble. Quand le liquide s'éclaircit, la fluorescence verte apparaît.

On peut par ce procédé déceler des traces d'urobiline dans des urines très chargées de pigments biliaires ou très riches en indoxyle. — *J. Pharm. Chim.*, **1904**, **19**, 425-427; [1/5], et *C. r. Soc. Biol.*, **1904**, 599; [22/4]. (*H. Leroux.*)

E. Dufau, *Sur la recherche de l'albumine dans les urines.* Travail duquel il ressort très nettement que les albuminoïdes dénommés généralement mucines urinaires sont la cause d'erreur la plus grave de la recherche de l'albumine vraie et qu'il faut les éliminer pour agir sûrement. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 131; Avril. (*G. Reverdy.*)

F.-K. Cameron et **J.-F. Breazeale,** *La matière organique dans les sols et les sous-sols.* Pour la détermin. de la mat. organ. des sols, les auteurs préconisent une méthode de combustion par voie humide avec un mél. de bichromate de K et d'ac. sulfurique conc., qui donne de meilleurs résultats que toutes les autres méthodes. Elle est très rapide; toutes les opérations peuvent être faites en 40 minutes.

L'emploi de la méthode a montré que la quant. de mat. organ. dans un sous-sol atteint ou dépasse rarement la quant. contenue dans le sol corresp. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 1, 29-45; Janvier. Bureau of Chem., U. S. Dep. of Agric. (*L.*)

MATIÈRES ALIMENTAIRES ET FALSIFICATIONS

O. Laxa, *Sur les chocolats au lait.* Méth. d'analyse. — *Z. Untersuch. Nahrungs- u. G. Mittel*, **1904**, **7**, 471-477; 15/4. Kk. allg. Untersuchungsanstalt f. Lebensm. bei der k. k. böhm. Univ. Prag. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A.-L. Winton, *Anatomie des fruits du Lolium temulentum et du Bromus secalinus.* Renseignements et dessins intéressants pour l'analyse des farines. — *Z. Untersuch. Nahrungs- u. G. Mittel*, **1904**, **7**, 321-327; 15/3. Landw. Versuchsst. New Haven, Connecticut, U. S. A. (*A.-J.-J Vandevelde.*)

A.-L. Winton, *L'anatomie de la graine de Cannabis sativa.* Documents et dessins concernant l'analyse des farines. — *Z. Untersuch. Nahrungs u. G. Mittel*, 1904, 7, 385-388 ; 1/4. Landw. Versuchsst. New Haven, Conn. U. S. A. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Graff, *Sur la composition de quelques nouveaux extraits alimentaires.* Analyse complète des extraits de viande Praerie, Flagge, Armour, Terton, Bolero, Cibils, Rio, Vigoral, Beef Juice, Soluble Beef, des extraits de levure Siris, Pana, Beduin, Obron, Ovos, Sitogen, Bios, des extraits végétaux Herkules, Cibus, Gemüse-Kraft-Bouillon Naegeli, Nervin, Maggi. — *Z. Untersuch. Nahrungs u. G. Mittel*, 1904, 7, 385-392 ; 1/4, [Févr.]. Münster-i-W. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J.-B. A. et **E. G.**, *De l'entente internationale concernant la législation et la surveillance du commerce des denrées alimentaires.* Documents concernant les viandes, le lait, le beurre, les légumes, les eaux alimentaires, les conserves, les antiseptiques, les vases et ustensiles. — Café : Règlem. 3 août 1890, Italie ; Ordonnance roy. 11 sept. 1895, Roumanie ; Décr. imp. 1er fév. 1891, Allemagne ; Règl. police 3 août 1897, Barmen ; Règl. 26 avr. 1889 et 21 avr. 1893, Genève : Règl. 17 nov. 1893, Lucerne ; Règl. 10 avr. 1882, Zug ; Règl. 31 déc. 1896, Zurich ; Arr. roy. 28 sept. 1891 et 30 nov. 1898, Belgique ; Jugements aux Iles Britanniques et aux Etats-Unis. — Thé : Règl. 3 août 1890, Italie ; Règl. 26 avr. 1893, Genève ; Règl. 17 nov. 1893, Lucerne ; Règl. 10 avr. 1882, Zug ; Règlements et jugements aux Iles Britanniques et aux Etats-Unis. — Epiceries : Règl. 3 août 1890, Italie ; Règl. 19 mai 1894, Bâle ; Règl. 26 avr. 1889 et 21 avr. 1893, Genève ; Règl. 28 janv. 1885, 14 avril 1886 et 1892, Glaris ; Règl. aux Etats-Unis. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), 1904, 41-72 ; Fév. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

BACTÉRIOLOGIE, HYGIÈNE, DÉSINFECTION

M.-W. Beijerinck, *Sur les bactéries qui peuvent à l'obscurité assimiler du carbone aux dépens de l'anhydride carbonique.* La réduction se prod. quand les bact., notamment *B. Oligocarbophilus*, ont à leur disposition de l'hydrogène sulfuré, des thiosulfates ou des tétrathionates comme source d'énergie ; ces comp. sulfurés sont transf. en sulfates avec ppté de soufre. Le même phén. se prod. en présence de soufre et de nitrates ; il se forme des sulfates et de l'azote. Ces phén. d'oxydation accessoire remplacent, au point de vue de l'énergie néc. à l'assimilation (c.-à.-d. la réduction de CO^2), la lumière solaire. — *C. B. Bakt. u. Parasitenkunde*, 2e *Abt.*, 1904, 11, 593-599 ; 15/3. Delft. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C. van Iterson Jr., *Sur la décomposition de la cellulose par les microorganismes aérobies.* La décomp. de la cellulose se prod. par voie anaérobie ou aérobie. Les phén. anaérobies se prod. en l'absence de salpêtre, avec dégagement de H et CO^2 ou de CH^4 et CO^2, ou en présence de salpêtre d'après les formules : $5C^6H^{10}O^5 + 24KAzO^3 = 24KHCO^3 + 12Az^2 + 6CO^2 + 13H^2O$, et $C^6H^{10}O^5 + 8KAzO^3 = 4KHCO^3 + 2K^2CO^3 + 4Az^2 + 3H^2O$. Dans les phén. aérobies, ce sont des bact. aérobies ord. qui sont les facteurs principaux, quand le milieu est alcalin ; quand le milieu est ac., les facteurs de décomp. sont des champignons ou des mycelium de champignons sup. La cellulose peut, quand la quant. d'air est insuffisante, être décomp. par des bactéries dénitrifiantes, non sporulantes. L'action combinée de la nitrification et la dénitrification doit jouer un rôle cons. dans la décomp. naturelle de la cellulose ; c'est ce que l'on constate notamment dans l'épuration biologique des eaux résiduaires. La décomp. de la cellulose doit être attribuée à une enzyme de la cellulose. — *C. B. Bakt. u. Parasitenkunde*, 2e *Abt.*, 1904, 11, 689-698 ; 25/3. Bakt. Inst. polytechn. Schule, Delft. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Utz, *Contribution à l'étude de la coagulation spontanée du lait.* Etude microsc. et physiol. des 2 bact. qui prod. la coagulation en formant de l'ac. lactique droit. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, 2e *Abt.*, 1904, 11, 600-631 ; 15/3. Würzburg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J.-C. Harrison et **W.-T. Connel**, *Comparaison de la teneur en bactéries dans les fromages préparés à différentes températures.* Dans le fromage normal, on trouve le maximum de bact. entre le 2e et 5e j., jusqu'à 625.000.000 par gr. Ce nombre diminue avec l'âge du fromage, de manière variable selon la t. Les bact. de l'ac. lactique sont les seules normales au cours de la maturation ; elles perdent peu à peu leur propr. ac. — *C. B. Bakt. u. Parasitenkunde*, 2e *Abt.*, 1904, 11, 637-657 ; 15/3. Bact. Lab. agric. Coll. and Exp. Stat. Guelph, Canada, et Pathol. Lab. Queen's University, Kingston. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE PHARMACOLOGIQUE ET PHARMACEUTIQUE

E. Hanausek, *Nouveautés dans le domaine de la pharmacognosie en 1903.* I. Généralités. II. Plantes desséchées. III. Organes souterrains, écorces, bois, fibres, feuilles, fleurs, fruits et graines de plantes organisées. IV. Mucilages, sucs, résines, baumes, essences de plantes non organisées. V. Produits animaux ; huiles animales, cire d'abeilles. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 82-85 ; 27/1. (*Willenz.*)

C. Mai, *Nouveautés dans le domaine des produits chimico-pharmaceutiques.* — I. Antiseptiques et désinfectants. II. Diurétiques et antiarthritiques. III. Hypnotiques, anesthésiques, aphrodisiaques. IV. Antipyrétiques. V. Hydrates de carbone, édulcorants. VI. Huiles éthérées, odorants. VII. Diététiques. VIII. Organothérapeutique, sérums. IX. Prép. ferrugineuses. X. Varia. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 99-104 ; 3/2. (*Willenz.*)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

J. Meunier, *Sur un appareil destiné à régulariser le fonctionnement des trompes à vide*. L'app. se compose d'une pièce de verre à trois branches, dont une tubulure A s'adapte à l'ouverture d'un baromètre à siphon. La deuxième branche B sert à le relier au récipient où l'on fait le vide, et la troisième branche C à la trompe. Dans cette dernière branche on a soufflé un petit orifice qui est recouvert d'un bandeau de caoutchouc. Quand la trompe marche, l'air du récipient soulève le bandeau : si le débit d'eau faiblit, la pression atmosphérique applique ce bandeau contre l'orifice et l'appareil se ferme automatiquement. — *C. r.*, 1904, 138, 693-694 ; [14/3*]. (*A. Granger.*)

H. Joffrin, *Application du gaz acétylène au chauffage des étuves à germination au moyen d'un régulateur automatique de température*. Le mém. renferme une description détaillée de l'app. et une fig. qui le représente. — *C. r.*, 1904, 138, 817-819 ; [28/3*]. (*A. Granger.*)

Alvergniat-Chabaud, *Burette à remplissage et affleurement au zéro automatique ; modèle permettant de ramener le liquide n'ayant pas servi dans le flacon*. La montée du liquide se fait sous la pression de l'air envoyé par une poire, par un tube latéral communiquant avec la partie supérieure de la burette. Le tube renferme un suçoir qui assure l'affleurement au zéro comme dans l'appareil de Dupré. Il suffit après titrage de tourner le robinet convenablement pour renvoyer le liquide non utilisé dans le flacon. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 349-350 ; 20/3. (*A. Granger.*)

A. Demichel, *Sur la burette annulaire* de M. Ventre Pacha. Ce système de burette permet de faire des mesurages au 1/50 de cc. ; mais l'aut. estime que l'exécution d'une burette exacte est très difficile et très coûteuse ; en outre, le système a certains défauts, notamment la formation d'un ménisque anormal quand on ne laisse écouler qu'une faible quantité de liquide et la réduction du volume utilisable qui occasionne plusieurs remplissages ; à chaque opération il faut compter sur la possibilité de l'erreur de lecture d'affleurement. En résumé, on peut arriver avec la burette ordinaire par 1/10 de cc. à des résultats suffisamment précis si on emploie un curseur à bords nettement coupés, que l'on peut munir d'un vernier. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 608-611 ; Décembre. (*E. Sellier.*)

E. Silz, *Le manothermostat « Constant » système* Vosatka. L'app. se compose d'une étuve à double enveloppe, d'un niveau et d'un manomètre à mercure avec diverses tubulures. On place dans l'espace approprié un liquide vaporisable approprié aux tempér. que l'on désire obtenir. L'arrivée du gaz est branchée sur le manomètre : ce dernier porte une échelle de t. qui est mobile pour la mettre en relation correcte avec la pression extérieure qui règle l'ébull. du liquide. La vapeur produite par ce dernier agit sur le manomètre, dont la colonne de mercure règle le débit du gaz. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 619-621 ; Décembre. (*E. Sellier.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

G. Bruni et **M. Padoa**, *Sur les relations entre les propriétés des corps comme dissolvants cryoscopiques et leurs constantes de cristallisation*. Mémoire déjà paru aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 119-128 et 195-203 (*Rép.*, 1904, 4, 27). — *G.*, 1904, 34 [I], 105-128 ; 22/3. Bologne, Lab. de chimie gén. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Bruni et **M. Padoa**, *Recherches sur les solutions solides et sur l'isomorphisme*. XVIII. Mémoire publié aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [I], 348-355 (*Rép.*, 1903, 3, 385-386). — *G.*, 1904, 34, [I], 133-143 ; 22/3. (*Rossi.*)

G. Bruni, *Recherches sur les solutions solides et sur l'isomorphisme*. L'aut. a constaté l'isomorphisme entre le p-azotoluène et le p-hydrazotoluène, et entre le pp-diméthylstilbène et le pp-diméthyldibenzyle. — *G.*, 1904, 34, [I], 144-146 ; 22/3 : [17/10.03]. Bologne, Lab. de chim. gén. de l'Univ. (*Rossi.*)

M. Padoa, *Nouvelles recherches sur les solutions solides et sur l'isomorphisme*. Mémoire paru aux *Rendiconti della R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [I], 391-397 (*Rép.*, 1903, 3, 386). — *G.*, 1904, 34, [I], 146-154 ; 22/3 : [17/9.03]. (*Rossi.*)

F.-S. Kipping et **A.-H. Salway**, *Disposition dans l'espace des groupements combinés à un*

atome d'azote trivalent. L'hypothèse de HANTZSCH et WERNER qui a trait à l'atome d'azote trivalent montre l'existence d'isomères reliés énantiomorphiquement; dans les corps du type $AzR^1R^2R^3$, les aut. n'ont pu préparer ces corps. Il résulte des résultats obtenus que les trois radicaux avec l'azote trivalent sont situés dans un plan, que deux sont disposés symétriquement par rapport au troisième et que probablement tout l'arrangement est le plus symétrique possible. L'isomérie des formes syn- et anti- des oximes peut se représenter par les formules $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C:AzOH$ et $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\begin{matrix} AzH \\ | \\ O \end{matrix}$; cette dernière doit exister dans les formes énantiomorphes, et l'introduction d'un chlorure d'acide devrait produire deux isomères séparables non énantiomorphes. L'action du chlorure de benzylméthylacétyle sur la benzoïnoxime n'a pas donné le dérivé acylé espéré. — *Proc.*, 1904, 20, 39-41; 27/2. (*Ed. Salles.*)

Jacques Duclaux, *Sur l'entraînement par coagulation.* En coagulant une solut. colloïdale par l'addition d'un sel, le ppté formé entraîne en général au moins l'un des radicaux dont était formé le sel. L'expérience montre que les entraînements sont de simples substitutions, aux radicaux composant le colloïde, de ceux du sel pptant. Ce sont de simples phénomènes de déplacement chimique qui ont lieu, régis par des lois générales d'équilibre chimique. Ces propriétés permettent de faire l'analyse d'un colloïde. Ainsi le colloïde $(FeCy^6)$ Cu*n*K*m* n'a aucune des réact. de Cu et de K; ces métaux sont dissimulés, mais un sel de Ag le coagulera en déplaçant du Cu, un sel de Al déplacera du K et ces deux métaux pourront être caractérisés. — *C. r.*, 1904, 138, 571-572; [29/2*]. (*A. Granger.*)

Jacques Duclaux, *Sur la coagulation des solutions colloïdales.* En ajoutant au liquide ambiant des quantités de sels inversement proportionnelles à leur *pouvoir déplaçant*, on modifie de la même quantité la composition des deux phases en présence et il est naturel de supposer que la coagulation se produira lorsque le système sera écarté d'une certaine quantité de son état primitif d'équilibre. La coagulation est, en effet, accompagnée du déplacement d'une certaine quantité de l'un des radicaux du colloïde, remplacé par une quantité équivalente de l'un au moins des radicaux dont était formé le sel amenant la pptation du colloïde. La coagulation peut être considérée comme résultant d'une certaine variation de composition amenée par une addition convenable d'un sel quelconque. — *C. r.*, 1904, 138, 809-810; [28/3*]. (*A. Granger.*)

C.-E. Fawsitt, *Note sur la relation entre la composition chimique de certaines substances et la densité de leurs solutions.* L'aut. a mesuré la dens. de sol. aq. d'un certain nombre d'amides à 25°, quand les sol. contenaient une mol. gramme de la substance dans un litre. Il résulte de ce travail que la densité de telles sol. est, dans une grande limite, une propr. additive; mais la constitution joue un rôle, des substances isomères donnant des valeurs différentes. — *Proc.*, 1904, 20, 42-43; 27/2. (*Ed. Salles.*)

H. Moissan et **Binet du Jassoneix**, *Nouvelle méthode pour la détermination de la densité des gaz; densité du chlore.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1904, 4, 146.—*A. ch.*, 1904, [8], 1, 145-159; Février. (*A. Granger.*)

A. Haller et **P.-Th. Müller**, *Etudes réfractométriques de quelques acides méthiniques cyanés.* L'étude de l'introduction de radicaux négatifs dans des mol. neutres comme le camphre, les éthers acylacétiques, maloniques, etc., a montré qu'elle donnait lieu à la production de corps à fonction nettement ac., auxquels les aut. ont donné le nom d'ac. méthiniques. Les modes de synthèse de ces composés et quelques-unes de leurs propriétés amenaient à envisager ces combinaisons comme renfermant un complexe CO.CH(CAz). D'autre part, d'autres propriétés conduisaient à attribuer à ces corps une fonction énolique — COH : C(CAz) —. Pour élucider si ces corps, à l'état statique, appartiennent au type cétonique ou énolique, on a entrepris leur étude optique. D'après les recherches de BRÜHL et CONRADY, la valeur des coefficients optiques pour la réfraction moléc. dépasse, dans le cas des composés énoliques, celle des composés cétoniques de 1,01 pour la raie α et de 0,94 pour la raie D. Les mesures ont été effectuées sur une série de corps, les uns à l'état liq., les autres en sol. dans le toluène; elles montrent, à quelques divergences près, que ces substances se comportent de même au point de vue optique et qu'elles possèdent la même constitution. Les nombres se rapprochent plus de ceux calculés pour la forme énolique que de ceux qu'exige la forme cétonique. Cependant, à cause de l'écart séparant l'expérience de la théorie, on est en droit de se demander si l'exaltation d'activité optique n'est pas due en partie à l'association dans le même méthane de trois groupes négatifs : 2CO et CAz. Les nombres trouvés pour les éthers cyanomaloniques substitués montrent une réfraction et une dispersion sensiblement normales avec une légère exagération pour la raie D. L'exagération est plus grande pour l'ac. cyanomalonique lui-même et les nombres sont voisins de ceux qu'exige la formule énolique $C^2H^5O.C(OH):C(CAz).COOC^2H^5$; mais les éthers maloniques, par leurs propriétés chimiques, ne peuvent avoir que la forme $CH(CAz):(CO^2C^2H^5)^2$ non énolique. Il faut donc admettre que l'exagération de la réfraction moléculaire est due à l'influence réciproque des radicaux négatifs. — *C. r.*, 1904, 138, 440-446; [22/2*]. (*A. Granger.*)

P. Lemoult, *Relations entre la chaleur de combustion des composés organiques et leur constitution. Calcul des chaleurs de combustion.* Ce mém. est la réunion et le développement de notes parues aux *C. r.*, et analysées *Rép.*, 1904, 4, 98. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 216-232; 5/3. (*A. Granger.*)

P.-V. Zoubof, *Détermination de la chaleur de combustion de quelques alcools de la série grasse et d'une oxime.* L'aut. a déterminé les chaleurs de combustion de divers alcools, dont plusieurs isomères; les uns sont saturés, $C^6H^{14}O$, $C^7H^{16}O$, $C^8H^{18}O$, $C^9H^{20}O$; d'autres ont une liaison

éthylénique, $C^6H^{12}O$, $C^7H^{14}O$, $C^8H^{16}O$, $C^9H^{18}O$, $C^{10}H^{20}O$, $C^{11}H^{22}O$; quelques-uns ont deux liaisons éthyléniques, $C^7H^{12}O$, $C^8H^{14}O$ et $C^9H^{16}O$; il a aussi mesuré la chaleur de combustion de l'oxime de la méthyléthylcétone C^4H^9AzO. La comparaison des chaleurs de combustion des composés à chaîne ouverte et des isomères cycliques montre que ces chaleurs sont un peu plus grandes pour les premiers que pour les seconds. Les corps à chaîne ouverte possèderaient donc une somme d'énergie supérieure à celle de leurs isomères cycliques. — Ж., **1903**, 35, 815-824. Moscou. Université. (*Corvisy.*)

Eug. Charabot et **J. Rocherolles**, *Recherches expérimentales sur la distillation.* Les expériences des aut. se résument ainsi : le rapport $\frac{P}{P'}$ entre le poids de la substance la moins volatile et le poids de la substance la plus volatile que l'on recueille simultanément augmente : 1° Lorsque la t. à laquelle on maintient la seconde substance croît ; 2° lorsque la pression qui règne dans l'appareil décroît. En appelant M et M' les poids moléculaires, ψ la tension des vapeurs du corps le plus volatil et *h* la tension qui règne dans l'appareil on a $\frac{P}{P'} = \frac{M\psi}{M'h}$. — *C. r.*, **1904**, 138, 497-499 ; [22/2*]. (*A. Granger.*)

M. Tsentnerschwer, *Température critique des dissolutions.* L'aut. se propose d'étudier la variation éprouvée par la temp. critique d'un liquide du fait de la dissol. dans ce liquide d'un corps peu volatil. Il a employé comme dissolvants AzH^3 et SO^2 liquides ; les corps dissous ont été choisis dans diverses classes de composés : carbures (diphénylméthane, triphénylméthane, naphtalène, anthracène, phénanthrène), amines (diphénylamine, α-naphtylamine, β-naphtylamine), alcools (résorcine, hydroquinone, α-naphtol, β-naphtol), cétones (benzile, anthraquinone, camphre), éthers (éther méthylique de l'ac. tartrique droit), amides (urée). Comme un si long travail ne peut être résumé, je me bornerai à en indiquer les principaux résultats :

1° On a démontré que la disparition du ménisque à la temp. critique est toujours réalisable et rigoureusement réversible ;

2° On a décrit une méthode précise pour la détermination de la tempér. critique ;

3° On a déterminé les temp. critiques exactes pour AzH^3(132°,53 + 0°,2 du thermomètre normal à H) et pour SO^2(157°,26 + 0°,2) ;

4° On a étudié l'influence du degré de remplissage du tube sur la temp. critique apparente des liquides purs, ce qui a confirmé la théorie de Stolétof ;

5° Les substances peu volatiles dissoutes élèvent la temp. critique du dissolvant, et l'élévation de temp. est proport. à la conc. de la substance dissoute ;

6° L'élévation moléculaire de la temp. critique (ce que l'aut. appelle le *coefficient de concentration*) ne dépend pas de la nature du corps dissous (analogie avec la loi de Raoult) ; ce coeff[t] est d'autant plus grand que le poids moléc. du dissolvant est plus fort ;

7° La temp. critique apparente d'une dissolution est d'autant plus basse que le tube était plus complètement rempli ; il y a là une différence avec la façon de se comporter des liquides purs. — Ж., **1903**, 35, 742-794 et 897-936. Riga, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

V.-A. Plotnikof, *Conductibilité électrique des dissolutions dans le brome.* Les sol. dans Br de sels simples comme $AlBr^3$ pur ou mélangé de AlI^3 ne sont pas conductrices ; les sol. des composés complexes découverts par l'aut., $AlBr^7CS^2$ et $AlBr^3C^2H^5BrCS^2$, possèdent à partir des conc. de 10 % une conductibilité sensible ; avec l'augmentation de la conc., on observe un accroissement brusque et considérable de la conductivité. Les sol. de $SbBr^3$ et de PBr^3 dans Br sont aussi conductrices. — Ж., **1903**, 35, 794-811. Kief, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

H. Moissan, *Nouvelles recherches sur la densité du fluor.* Les déterminations ont été faites dans un ballon de verre que l'on remplit d'abord d'Az, puis de F. Le gaz pesé dans le ballon, après expulsion d'Az par F, renferme encore un peu d'Az. On en tient compte. En retournant le ballon sur H^2O bouillie, il se forme de l'O ozonisé que l'on ramène à l'état de O en chauffant légèrement le fond du ballon. On dose l'Az dans ce volume gazeux. Ces nouvelles expériences ont donné une moyenne de 1,31 ; la D. théorique serait 1,319. — *C. r.*, **1904**, 138, 728-732 ; [21/3*]. Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

H. Moissan, *Sur quelques constantes physiques des fluorures de phosphore.* PF^3 fond à — 160° et bout à — 95°, PF^5 à — 83° et — 75°, POF^3 à — 68° et — 40°. Les déterminations ont été faites au moyen d'une pince thermo-électrique fer-constantan. — *C. r.*, **1904**, 138, 789-792 ; [28/3*]. Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

E. Defacqz, *Contribution à l'étude des fluorures.* Dans une publication antérieure, insérée aux *C. r.* et analysée *Rép.*, **1904**, 4, 148, l'aut. a indiqué que, entre 800° et 1000°, MnF^2 réagissait sur les chlorures, bromures et iodures alcalino-terreux pour donner des fluorures et des chlorure, bromure ou iodure de Mn. Dans certains cas, il peut se produire un composé double : fluochlorure, bromure ou iodure, c'est-à-dire quand les sels alcalino-terreux ne seront pas en excès par rapport à MnF^2. Ces réact. ont permis de préparer BaF^2, CaF^2, SrF^2 et les fluochlorures corresp. ainsi que les fluobromures et fluoiodures. Pour analyser ces corps on a employé, pour les fluorures, la méthode de Rose. Dans les fluosels on dose Cl, Br, Ag en dissolvant les corps dans $HAzO^3$ et précipitant par $AgAzO^3$. Pour

avoir rapid. les métaux on dose le métal à l'état de sulfate, dans la solut. chlorhydrique; on évapore à sec et reprend par l'alcool. — *A. ch.*, **1904**, [8], **1**, 337-362; Mars. (*A. Granger.*)

C. Matignon et **F. Bourion**, *Méthode générale de préparation des chlorures anhydres.* Le procédé consiste à chauffer un oxyde dans un courant de Cl et de vapeur de S^2Cl^2. SiO^2 se transforme aisément ainsi en $SiCl^4$. Dès 350°, Al^2O^3 donne Al^2Cl^6; ThO^2 au rouge naissant se change en $ThCl^4$. Les oxydes de praséodyme, néodyme et samarium peuvent être également changés intégralement en chlorures par ce procédé. V^2O^5 à froid est attaqué; en chauffant légèrement on facilite la réact. et l'on voit se former $VOCl^3$. Les vapeurs de ce corps chauffées au rouge sombre avec un excès de S^2Cl^2 subissent une chloruration complète et l'on recueille VCl^4. — *C. r.*, **1904**, **138**, 631-633; [7/3*]. (*A. Granger.*)

C. Marie et **R. Marquis**, *Action de l'acide carbonique sur les solutions d'azotite de sodium.* Les aut. maintiennent leur affirmation, contredite par M. L. Meunier, que CO^2 déplace $HAzO^2$ dans les solut. de $NaAzO^2$. Les expériences suivantes sont invoquées à l'appui de leur dire : 1° CO^2, provenant de $NaHCO^3$ décomposé par la chaleur, traverse une solut. de $NaAzO^2$, additionnée de KI et empois d'amidon, en la colorant en bleu; 2° la même solut. agitée avec chlf. ne se colore pas, mais chlf. se teinte dès que l'on fait agir CO^2; 3° CO^2 traversait d'abord une solut. de $NaAzO^2$, puis de là se rendait dans une solut. de KI amidonné. Il y avait alors une faible coloration très nette. — *C. r.*, **1904**, **138**, 307; [8/2*]. (*A. Granger.*)

Louis Meunier, *Action de l'acide carbonique sur les solutions d'azotite de sodium.* L'aut. a signalé précédemment que CO^2 ne déplaçait pas $HAzO^2$ dans $NaAzO^2$, MM. Marie et Marquis ont combattu cette assertion et apporté des résultats expérimentaux qu'ils invoquent à l'appui de leur dire. M. Meunier réfute leurs arguments et fait la critique de leurs expériences. $HAzO^2$ est déplacé par CO^2 en présence de KI, mais une solut. de $NaAzO^2$ traitée par CO^2 ne donne pas de réact. d'ac. nitreux au papier iodo-amidonné. D'autre part, on peut laisser pendant 24h. une solut. de $NaAzO^2$ en présence de CO^2 sans trouver avec le papier iodo-amidonné aucune réact. de $HAzO^2$. — *C. r.*, **1904**, **138**, 502-503; [22/2*]. (*A. Granger.*)

C. Marie et **R. Marquis**, *Action de l'acide carbonique sur les solutions d'azotite de sodium.* Les aut. apportent deux séries d'arguments à l'appui de leur dire, contredit par M. L. Meunier. Une solut. de $NaAzO^2$ à 5 °/o dans H^2O bouillie ne donne aucune coloration avec un mél. de β-naphtylamine et d'ac. sulfanilique. Ce réactif se colore en rouge orangé dès que dans la solut. on fait passer CO^2 provenant de la calcination modérée de $NaHCO^3$. Un papier imprégné de ce réactif se colore également quand on le met en contact avec une goutte de solut. à 5 °/o de $NaAzO^2$, saturée de CO^2. En faisant passer un courant de CO^2 dans une solut. conc. de $NaAzO^2$, puis recevant le gaz, après passage sur de l'ouate hydrophile, dans le réactif, il y a coloration. Du reste la présence de $HAzO^2$ libre au sein de la solut. de $NaAzO^2$, contenant CO^2, est normale. La caractéristique d'une solut. de $HAzO^2$ est la coexistence, dans cette sol., des ions AzO^2 et H. Or, à la solut. de $NaAzO^2$, l'addition de CO^2 amène la formation des ions CO^3H et H. La solut. renferme alors des ions AzO^2 et H; elle contient donc de l'ac. azoteux. — *C. r.*, **1904**, **138**, 694-696; [14/3*]. (*A. Granger.*)

A. Angeli et **F. Angelico**, *Sur quelques acides hydroxamiques.* 1. Dans la préparation des sels de l'ac. nitrohydroxamique, le rendement est voisin de 50 °/o; il se forme aussi du nitrite de sodium et de l'acétoxime. Cette réaction peut être expliquée en admettant que le nitrate d'éthyle se décompose en partie sous l'action de l'éthylate de sodium suivant l'équation : $CH^3.CH^2.O.AzO^2 = CH^3.CHO + AzO^2H$, et que l'aldéhyde formé réagit avec l'hydroxylamine avec formation d'acétoxime.

2. L'ac. nitrohydroxamique se comporte dans ses sels comme un produit d'addition de l'ac. nitreux et du nitroxyle : $(AzO^2H)(AzOH)$; dans la décomposition de ces sels, il se forme donc du nitrite et des produits de transformation du nitroxyle. Ainsi p. ex. le sel de sodium se décompose, surtout en sol. diluée, avec formation de nitrite, hyponitrite et protoxyde d'azote; le sel d'argent se décompose suivant les équations : $Ag^2Az^2O^3 = AgAzO^2 + AgAzO$; $AgAzO = Ag + AzO$.

3. Le sel de sodium est oxydé par le permanganate; la réaction a lieu suivant l'équation : $Na^2Az^2O^3 + 3O = 2NaAzO^3$.

4. Enfin les aut. ont constaté que la réaction déjà étudiée entre l'ac. nitrohydroxamique et les aldéhydes est générale, et sert très bien à caractériser les aldéhydes et à les différencier des cétones. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 50-57; 20/2: [20/10.03]. Palerme, Lab. de chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

A. Purgotti et **L. Zanichelli**, *Sur la catalyse de l'hydrazine.* Les aut. ont constaté que dans la catalyse du sulfate d'hydrazine le noir de platine perd peu à peu son pouvoir catalytique, et qu'il l'acquiert de nouveau seulement lorsqu'on le lave et on le sèche à l'air. De même, le platine perd son activité envers l'hydrazine lorsqu'on le fait bouillir longtemps avec de l'eau pure, et il l'acquiert de nouveau seulement en contact avec l'air. Enfin, il perd l'activité catalytique lorsqu'on le chauffe dans l'hydrogène et on le fait refroidir dans le même gaz. Les aut. concluent que la décomposition catalytique de l'hydrazine est différente de celle de l'hydroxylamine, et est due à l'oxygène occlus dans le platine. En effet le noir de platine inactif sur l'hydrazine est actif sur l'eau oxygénée et sur l'hydroxylamine. On ne peut donc accepter les théories de Tanatar pour la catalyse de l'hydrazine.

Les aut. ont étudié la vitesse de décomposition du sulfate d'hydrazine, et ils ont trouvé qu'elle augmente à peu près proportionnellement à la quantité de platine employée, et augmente aussi avec la concentration. Les autres sels d'hydrazine sont décomposés avec une vitesse variable; en général, les sels monoacides se décomposent plus rapid. que les sels neutres. Les ac. diminuent la vitesse de déocmp., à l'exception de l'ac. borique; l'ac. iodhydrique est le plus actif; parmi les ac. organiques,

le plus actif est l'ac. formique. L'ac. nitrique se comporte d'une manière différente des autres acides, que les aut. se réservent d'étudier particulièrement. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 57-87; 20/2. Pavie, Inst. de chim. gén. de l'Univ. (*Rossi.*)

R. Bouluch, *Production à froid des sulfures de phosphore.* En ajoutant à une solut. de S et P^4S^3 dans CS^2 quelques paillettes d'iode et exposant à une vive lumière, on obtient après 1 ou 2 jours des cristaux qui retiennent énergiquement CS^2. L'essorage ne suffit pas, après lavage à CS^2, pour éliminer l'eau-mère; pour faire dégager ce réactif, il faut fondre la matière. Les cristaux ainsi préparés correspondent à P^4S^5. Une solut. dans CS^2 de S et P, additionnée d'une trace de I, dépose à la lumière P^3S^6. Avec un excès de P on a eu P^3S^5, corps que l'on ne peut pas considérer avec certitude comme un corps défini, pas plus du reste que P^4S^5 et P^8S^{11}, décrit par Dervin. — *C. r.*, **1904**, **138**, 363-365; [8/2*]. (*A. Granger.*)

E. Dervin, *Observations relatives à l'action de la chaleur et de la lumière sur les mélanges de sesquisulfure de phosphore et de soufre en solution dans le sulfure de carbone.* L'aut. rappelle à l'occasion d'une communication faite par M. Boulouch que, d'après ses expériences, une solut. renfermant 1 mol. P^4S^3 et 1/2 mol. S donne des aiguilles de P^3S^6 et des cristaux de P^8S^{11} ou P^4S^3, $2P^3S^4$. Ce sulfure P^8S^{11} se dédouble, quand on le chauffe à 210° avec CS^2, en P^3S^4 qui cristallise et P^4S^3 qui reste en solut. P^8S^{11} chauffé avec CS^2 contenant P^4S^3 ne se dédouble pas et recristallise inaltéré. P^3S^4, chauffé à 210° dans CS^2 avec P^4S^3 en solut., redonne P^8S^{11}. — *C. r.*, **1904**, **138**, 365-366; [8/2*]. (*A. Granger.*)

A.-E. Dixon, *Composés organiques phosphorés.* On obtient le trithiocyanate de phosphore $P(CAzS)^3$ en traitant le trichlorure de phosphore par le thiocyanate d'ammonium sec en présence de benzène. C'est une huile presque incolore, Eb. 163° sous 15^{mm}; traitée par l'eau, une partie est hydrolysée rapid., le reste lentement.

Le trithiocyanate de phosphoryle, $PO(CAzS)^3$, s'obtient en partant de l'oxychlorure de phosphore; c'est une huile jaune pâle, Eb. 175° sous 21^{mm}, que l'eau froide hydrolyse complètement.

Ces deux corps se comportent non seulement comme des thiocyanates, mais ont les propriétés des thiocarbimides. On ne peut employer certains caractères qui servent à distinguer les thiocyanates des thiocarbimides dans le cas de thiocyanates acylés. — *Proc.*, **1904**, **20**, 41-42; 27/2. (*Ed. Salles.*)

H. Pélabon, *Sur les mélanges de trisulfure d'antimoine et d'antimoine.* Ces deux corps, mélangés et portés à une t. supérieure au F. du second corps, ne donnent pas un liquide homogène, en général, mais deux liquides superposés. Le liquide le moins dense *a* est une solut. de Sb dans Sb^2S^3, le liquide le plus dense *b* est un mél. intime de Sb et Sb^2S^3. L'expérience montre que les deux liquides n'existent pas toujours simultanément. En appelant R le rapport de la masse de S dans le mél. à la masse totale de ce dernier, on a un seul liquide homogène pour $R < 0{,}015$ ou $R > 0{,}25$. Sb pur se solidifie à 632°; la solidification de la solut. saturante de Sb^2S^3 dans le métal est à 615° et les points de solidification de Sb^2S^3 pur et de la solut. saturante de Sb dans Sb^2S^3 sont 555° et 515°. Ces résultats concordent avec ceux obtenus en chauffant H^2S et Sb en tubes scellés à t. > 623°. — *C. r.*, **1904**, **138**, 277-279; [1/2*]. (*A. Granger.*)

P. Lebeau, *Sur la dissociation des carbonates alcalins.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1904**, **4**, 148. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 213-216; 5/3. (*A. Granger.*)

H. Moissan et **F. Siemens**, *Sur la solubilité du silicium dans le zinc et dans le plomb.* Si commence à se dissoudre dans Pb vers 1200°; la solubilité qui n'est que de 0,024 % à cette t. s'élève lentement à 0,780 % à 1550°. Dans Zn la dissolution commence vers 550°, à 850° elle est de 1,62 %, puis elle s'élève rapidement. Pour déterminer Si dans ces métaux, les aut. traitent le culot métallique par $HAzO^3$ étendu; Si reste en cristaux que l'on traite par HF chaud pour éliminer toute trace de scories. — *C. r.*, **1904**, **138**, 657-661; [14/3*]. (*A. Granger.*)

Et. Rengade, *Action de l'anhydride carbonique sur les métaux-ammoniums.* CO^2 agit au-dessous de — 50° sur le sodium-ammonium et le potassium-ammonium; il se forme un carbamate alcalin avec dégagement de H. A t. moins basse, c'est un formiate qui prend naissance. — *C. r.*, **1904**, **138**, 629-631; [7/3*]. (*A. Granger.*)

Henri Moissan, *Action du carbone sur la chaux vive à la température de fusion du platine.* Un mél. de CaO et de C de sucre, contenant $1^{mol.}$ du premier corps et $2^{mol.}$ du second, a été placé dans une nacelle de graphite, contenue dans un tube en quartz traversé par un courant de H. En chauffant avec le chalumeau oxhydrique, à la t. où Pt fond, on n'a pas observé de réact. Le CaC^2 a un point de fusion plus élevé que celui du Pt. — *C. r.*, **1904**, **138**, 243-245; [1/2*]. Paris, Fac. des Sciences.

H. Moissan, *Sur un nouveau mode de formation du carbure de calcium.* Quand on électrolyse du $CaCl^2$ fondu dans l'arc, en employant comme électrode positive un creuset de charbon et comme électrode négative une tige de graphite, on voit se former une croûte solide. Il se dégage Cl et du Ca est mis en liberté; en même temps il se forme du carbure de Ca. L'addition de CaF^2 au bain de $CaCl^2$ donne un bain plus fluide, qui conduit le courant avec une grande régularité, en prenant 1 de CaF^2 pour 4 de $CaCl^2$. Après l'expérience, la partie en contact avec l'électrode est lamellaire, elle contient des cristaux de CaC^2. L'addition de coke de pétrole en poudre grossière ne gêne pas l'électrolyse, mais en même temps la teneur en carbure augmente. CaC^2 se produit dans une réact. secondaire à une t. voisine de 650°; la quantité formée est toujours faible. — *C. r.*, **1904**, **138**, 661-663; [14/3*]. Paris. Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

Otto N. Witt et **Kurt Ludwig**, *Sur la préparation du nitrite de baryum.* Réponse aux critiques que W. MEYERHOFFER (*B.*, 37, 261) a formulées à propos d'un premier mémoire des auteurs (*B.*, 36, 4384) sur le même sujet. — *B.*, **1904**, **37**, 381-384; [28/1]. Techn. Chem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin. (*G. Laloue.*)

G.-W.-F. Holroyd, *Note sur un oxybromure de magnésium.* Une sol. dans l'éther du bromure de magnésium-phényle obtenu par la méthode de GRIGNARD est saturée d'acétylène et laissée pendant quelques jours dans un flacon bouché; il se dépose des cristaux incolores décomposables par l'eau et répondant à la formule $C^8H^{11}O^3 . Br^3Mg^2$. — *Proc.*, **1904**, **20**, 38-39; 27/2. (*Ed. Salles.*)

E. Kohn-Abrest, *Sur la poudre d'aluminium et l'oxydation de l'aluminium.* L'oxydation de la poudre d'Al est très rapide à 400°. A froid la poudre, en présence de $Al^2(OH)^6$ gélatineux, au sein de l'eau renfermant AzH^3 et AzH^4Cl, se transforme complèt. en masse gélatineuse. Quand l'eau ne renferme que l'hydrate, sans sels ammoniacaux, l'oxydation n'est plus que partielle. La présence d'AzH^3 rend l'oxydation totale, l'influence de AzH^4Cl est moins forte. Si $Al^2(OH)^6$ est absent du liquide ammoniacal, la poudre ne s'altère que peu sous l'influence de AzH^3 et AzH^4Cl. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 232-239; 5/3. (*A. Granger.*)

E. Baud, *Sur quelques combinaisons du chlorure et du fluorure d'aluminium.* AzH^3, liquéfié sur Al^2Cl^6 refroidi par du chlorure de méthyle, est absorbé, il se forme $Al^2Cl^6 + 18AzH^3$. C'est le composé le plus ammoniacal obtenu par l'aut., qui a étudié thermiquement cette combinaison ainsi que $Al^2Cl^6 + 2\ 1/3\ AzH^3$, $Al^2Cl^6 + 6AzH^3$, $Al^2Cl^6 + 10AzH^3$, $Al^2Cl^6 + 12AzH^3$. H^2S liquide donne $Al^2Cl^6.H^2S$ stable à t. ordinaire et $Al^2Cl^6.2H^2S$ dissociable vers — 45°. SO^2 est absorbé par Al^2Cl^6; 1 mol. Al^2Cl^6 fixe $2SO^2$. Cette fixation a lieu: 1° à la t. ordinaire, 2° avec l'anhydride liquide, 3° en sublimant Al^2Cl^6 dans un courant de SO^2. Il y a formation également d'un produit d'addition quand on met en contact Al^2Cl^6 avec C^2H^2 liquéfié; le chlorure forme un produit d'addition: $Al^2Cl^6 + 12C^2H^2$. A la t. ambiante l'absorption est lente; il y a combinaison du chlorure avec un polymère $(C^2H^2)^n$. A chaud l'absorption est complète en quelques minutes. Dans ces conditions, en opérant dans une cornue chauffée au bain d'huile, on voit se produire des vapeurs et une partie du chlorure se sublime en absorbant du gaz. Le résidu fixe a pour formule $(C^{20}H^{15})^7Al^2Cl^6$. Le produit sublimé est très oxydable et altérable par H^2O; sa formule correspond à $(C^{10}H^{16})^7 2Al^2Cl^6$. Al^2Cl^6 peut former des chlorosels. Ceux de la formule $Al^2Cl^6.3MCl$ ont été préparés par fusion d'un sel $Al^2Cl^6.2MCl$ avec 1 mol. MCl (M étant un métal alcalin). En augmentant la quantité de MCl, on arrive à des corps $Al^2Cl^6.6MCl$, que l'on peut appeler des cryolithes chlorées. Avec AgCl on peut former $Al^2Cl^6,2AgCl$. Les chlorures alcalino-terreux forment également par combinaison directe des spinelles chlorés: $Al^2Cl^6,1.5CaCl^2$, $Al^2Cl^6 1,5SrCl^2$, $Al^2Cl^6.BaCl^2$, $Al^2Cl^6.1,5BaCl^2$. Le zinc se comporte comme Ca et avec $ZnCl^2$ la combinaison a pour formule $Al^2Cl^6,1,5ZnCl^2$. Les chlorures doubles alcalins $Al^2Cl^6.2MCl$ peuvent fixer 12 mol. AzH^3.

Une solut. neutre de Al^2Fl^6, obtenue en dissolvant Al^2O^3 dans HFl, ppte quand on ajoute à la liq. 2 fois son vol. d'alcool. Le ppté est $Al^2F^6.7H^2O$, masse gommeuse sol. dans H^2O. La déshydratation de ce composé ne commence qu'au-dessus de 110°; il se dégage d'abord $4H^2O$, $1H^2O$ entre 150° et 170° et $1H^2O$ entre 210° et 250°. Il reste le fluorure monohydraté, qui lui ne se déshydrate qu'au rouge vif. Le fluorure d'Al donne des fluosels qui se rapprochent plus ou moins de la cryolithe. L'aut. a obtenu $Al^2F^6.6NaF.7H^2O$ par action directe des solutions. Avec le K la réact. est identique, mais avec AzH^4F on n'obtient que $Al^2F^6.4AzH^4F.3H^2O$. On trouvera dans le mém. une étude thermochimique complète de toutes les combinaisons étudiées par l'aut. — *A. ch.*, **1904**, [8], **1**, 8-71; Janvier. (*A. Granger.*)

G. Urbain et **H. Lacombe**, *Sur l'europium.* Les aut. ont montré précédemment que l'on peut séparer le samarium de l'europium en mettant à profit l'isomorphisme et la solubilité intermédiaire du nitrate magnésien de Bi avec les nitrates magnésiens de ces deux terres. La séparation de l'europium et du gadolinium ne présente pas cette rigueur; mais, comme les sels magnésiens de l'europium ont presque la même solubilité que ceux de Bi, et que ceux du gadolinium sont notablement plus sol., on peut séparer assez aisément l'europium du gadolinium dans les queues du fractionnement. Les aut. ont calculé le p. at. de Eu par transformation du sulfate hydraté en sulfate anhydre, par transformation du sulfate anhydre en oxyde et par transformation du sulfate hydraté en oxyde. On trouve pour Eu 151,79. — *C. r.*, **1904**, **138**, 627-629; [7/3*]. (*A. Granger.*)

A. Trillat, *Influence activante d'une matière albuminoïde sur l'oxydation provoquée par le manganèse.* L'albumine a la propriété d'empêcher la précipitation de MnO^2, même en présence de fortes doses d'alcalis. Comme l'activité de certaines substances diminue à mesure qu'elles se rapprochent de leur point de coagulation, l'action favorisante de l'albumine doit être due à ce qu'elle maintient Mn à un état de composé colloïdal favorable à l'oxydation. — *C. r.*, **1904**, **138**, 94-96; [11/1*], et *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 190-95; 20/2. (*A. Granger.*)

A. Trillat, *Sur le rôle d'oxydases que peuvent jouer les sels manganeux en présence d'un colloïde.* La solut. colloïdale du Mn dans l'albumine s'oxyde et brunit sans ppté, quand on l'expose à l'air. Agitée avec une solut. d'hydroquinone, on peut constater qu'il se forme de la quinone en peu de temps. On peut suivre la formation de MnO^2 dans la solut. colloïdale et sa disparition au moyen de la réact. donnée par le dérivé tétraméthylé du diphénylméthane sur les bioxydes (coloration bleue). La présence d'une substance oxydable fait disparaître la coloration, ce qui indique la réduction de MnO^2; dès que toute la substance est oxydée, la teinte bleue reparaît. La chaleur détruit la plupart des propriétés de cette solut. colloïdale de Mn; chauffée à 105°, elle ne brunit plus et ne reprend ses propriétés oxydantes qu'à la longue. — *C. r.*, **1904**, **138**, 274-277; [1/2*]. (*A. Granger.*)

R. Salvadori, *Etude des sels de plomb : Sur le carbonate de plomb.* En pptant une sol. de nitrate de plomb avec une sol. de carbonate d'ammonium à froid, on obtient le *carbonate neutre* $PbCO^3$, qui n'est pas altéré par l'eau froide, mais se transforme par l'eau bouillante en carbonate basique $2PbCO^3.Pb(OH)^2$. Le même carbonate basique se forme en faisant bouillir le carbonate neutre avec des sol. de sulfate ou de chlorure de sodium, et lorsque l'on fait bouillir du chlorure ou du sulfate de plomb avec une sol. de carbonate de sodium. Enfin, en traitant une sol. de nitrate de plomb par un excès de sol. de carbonate et sulfate de sodium, il ppte seulement le composé $2PbCO^3.Pb(OH^2)$, qui est par conséquence le composé stable qui tend à se former lorsqu'un sel de plomb, soluble ou insoluble, est en présence des ions CO^3 et OH. — *G.*, 1904, 34, [1], 87-92 ; 20/2 : [26/11.03]. Florence. Inst. techn. (*Rossi.*)

M. Padoa et **C. Tibaldi**, *Sur la formation de cristaux mixtes entre chlorure et iodure mercurique.* Mémoire paru aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 158-166; voyez *Rép.*, 1904, 4, 26. — *G.*, 1904, 34, [1], 92-102 ; 20/2 : [17/10.03]. (*Rossi.*)

E. Holdermann, *Sur l'oxycyanure de mercure.* L'aut. prépare l'oxycyanure de mercure auquel il donne la formule $HgO.3Hg.(CAz)^2$, de la façon suivante :

28gr. de bichlorure de mercure sont dissous dans 600cc. d'eau distillée pure additionnés d'une sol. de soude (70gr. de solide à 15 % dans 200cc. d'eau). Le ppté, séparé par décantation et lavé, est délayé dans 300 à 400cc. d'eau distillée et le mélange, porté à l'ébull. est additionné d'une sol. de 77gr.,8 de cyanure de mercure dans 250gr. d'eau. L'oxyde de mercure disparaît peu à peu et la sol. filtrée est mise à cristalliser.

Le sel obtenu se dissout difficil. dans l'eau froide, mais facil. dans l'eau chaude, donnant une sol. à réaction faibl. alcaline. Le dosage du mercure est effectué par les méthodes ordinaires. Pour le dosage de l'ac. cyanhydrique, l'aut. rejette la méthode à l'ac. sulfurique, qui produit de l'ac. formique et de l'ammoniaque, et traite l'oxycyanure de mercure par Mg en poudre; l'ac. cyanhydrique mis en liberté est recueilli par distillation dans une sol. alcaline; la réaction est achevée en ajoutant au mélange de l'ac. sulfurique étendu pur en continuant la distillation.

La proportion des éléments conduit à la formule $HgO.3Hg(CAz)^2$, et l'aut. met en doute l'existence généralement admise des oxycyanures $HgO.Hg(CAz)^2$ et $3HgO.Hg(CAz)^2$. — *Archiv der Pharm.*, 1904, 32-36; [26/1]. (*H. Leroux.*)

Litterscheid, *Sur quelques combinaisons du cyanure de cuivre cyané avec la pyridine, la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine.* Ces bases, avec le cyanure de cuivre cyané, donnent des composés analogues à ceux que fournit l'ammoniaque. Une solut. de sulfate de cuivre à 1/10, additionnée de pyridine en quantité nécessaire pour redissoudre le ppté tout d'abord formé, donne, quand on ajoute du cyanure de potassium, un ppté couleur rouille répondant à la formule $Cu^3(CAz)^4 + 5C^5H^5Az$; par exposition à l'air, le produit perd deux molécules de pyridine; après chauffage à 100° pendant 24 heures, il n'en renferme plus que deux mol. $Cu^3(CAz)^4 + 2C^5H^5Az$. Avec la méthylamine il se forme le composé $Cu^3(CAz)^4.4AzH^2CH^3$; des produits répondant à la même constitution prennent naissance avec la diméthylamine et la triméthylamine. — *Archiv der Pharmazie*, 1904, 37-42 ; [26/1]. (*H. Leroux.*)

And. Brochet, *Action du cuivre sur l'acide chlorique avec et sans le concours de l'électrolyse.* $HClO^3$ attaque Cu plus ou moins énergiquement suivant sa conc. Avec l'ac. normal l'attaque est insignifiante à la t. ordinaire ; elle est tumultueuse avec l'ac. à 280gr. par litre. En chauffant, on accentue la réact. On peut admettre qu'il se forme $CuCl^2$ et CuO et que ce dernier passe à l'état de $Cu(ClO^3)^2$ grâce à l'excès de $HClO^3$. En électrolysant l'ac. concentré vers 60-80° avec une anode de Cu, on a une attaque rapide, sans dégagement de gaz. A froid Cu se recouvre de Cu^2Cl^2 ; à chaud ce dépôt ne se produit pas. Cu^2Cl^2 réduit l'ac. chlorique et, si $HClO^3$ est en excès, il y a formation de $CuCl^2$ et CuO. Avec l'ac. conc., même à froid, la réact. est compliquée de dégagement de gaz chlorés. Quand on fait agir Cu sur l'ac. normal on voit, sans l'intermédiaire du courant, que le métal se recouvre alors d'hydrate cuivreux qui donne une réact. analogue. Cu en présence de $HClO^3$ se dissout donc à l'état cuivreux, mais le sel ainsi formé se transforme en présence de l'excès de $HClO^3$. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 287-290 ; 20/2. Paris, Ec. mun. de Phys. et Chim. (*A. Granger.*)

And. Brochet, *Sur le chlorate basique de cuivre.* Le sel basique $Cu(ClO^3)^2.3Cu(OH)^2$ a été obtenu par M. Bourgeois en chauffant le chlorate. Dans les recherches de l'aut. sur l'électrolyse de $HClO^3$ ou $Cu(ClO^3)^2$ avec une anode de Cu, il a eu l'occasion de voir se produire ce sel, qui prend naissance soit dans les mêmes conditions que le chlorure basique, soit par l'action d'une base alcaline ou alcalino-terreuse sur $Cu(ClO^3)^2$ en solut. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 293; 20/2. Paris, Ecole municipale de Phys. et Chim. (*A. Granger.*)

Paul Thibault, *Sur le phtalate, le mellate de bismuth et le bismuth pyrophorique.* Les ac. phtaliques n'agissent pas sur l'oxyde hydraté ; seul l'ac. orthophtalique attaque l'oxyde anhydre Bi^2O^3 ; les ac. iso et téréphtaliques sont sans action. Le phtalate se prépare en faisant agir l'ac. ortho en excès sur Bi^2O^3, en présence d'eau, pendant 10 à 12h. à l'éb. On filtre et lave avec un mél. d'alcool et d'éther. C'est un corps blanc crist. en fines aiguilles, dissociable par H^2O, insol. dans les solvants organiques, mais sol. dans les ac. minéraux. On peut le chauffer jusqu'à 300° sans fusion ni décomp. L'ac. mellique en solut. aq. transforme rapid. les oxydes anhydre et hydraté en mellate, que l'on lave avec H^2O, puis à l'alcool. Le mellate de Bi forme de fines aig. blanches que H^2O ne décompose pas même à l'éb. Il se comporte chimiquement vis-à-vis des solvants comme le phtalate. Ce mellate, chauffé au-dessus de 350°, en tube scellé et dans le vide, se détruit en donnant un mél. de C et Bi

que $HAzO^3$ attaque vivement et qui s'enflamme spontanément à l'air. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 135-137; 5/2. Paris, Lab. de pharmacie chim. Ecole de pharm. (*A. Granger.*)

Paul Thibault, *Sur l'acide bismuthoprotocatéchique.* En traitant directement l'oxyde de Bi hydraté par l'ac. protocatéchique en solut. aq. on a une poudre jaune $C^7H^5O^5Bi$; c'est l'ac. bismuthoprotocatéchique. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 176-178; 20/2. Paris, Lab. de pharm. chim. Ecole de pharm. (*A. Granger.*)

Alb. Granger, *Sur un arséniure de cadmium.* Cd, chauffé dans la bouteille à S dans un courant de vapeur de As entraînée par un gaz inerte, se transforme en arséniure Cd^3As^2. Le corps ainsi obtenu forme des houppes cristallines à reflets polychroïques. En opérant au rouge, la réact. est plus rapide; l'arséniure, si la t. est assez élevée, peut même distiller. On obtient des cristaux formés par des octaèdres associés avec les faces du cube. Cet arséniure correspond à un phosphure déjà décrit Cd^3P^2. — *C. r.*, **1904**, **138**, 574-575; [29/2*]. Paris, Lab. d'enseignement et de recherches chimiques de la Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

Métallurgie

Osmond, **Frémont** et **Cartaud**, *Les modes de déformation et de rupture des fers et des aciers doux.* Les auteurs étudient les caractères structuraux des aciers doux, les déformations avant rupture et les déformations de rupture. Dans la ferrite, c.-à-d. dans le fer qui constitue essentiellement tous les fers et aciers doux du commerce, les propriétés afférentes à chacune des structures sont très dissemblables. La ferrite est très plastique; elle plie et ne rompt pas, comme corps cellulaire. La ferrite, corps cristallisé, se déforme très peu par le mécanisme de NEUMANN et nullement par celui de ses clivages du cube: elle rompt et ne plie pas. Comme ces structures se trouvent superposées dans le même échantillon, elles se disputent à qui restera la maîtresse. Suivant que les procédés de fabrication auront fait dominer l'une ou l'autre, la rupture sera consécutive à de grandes déformations cellulaires ou cristallines. C'est cette dualité qui est la cause de ces ruptures imprévues qui ont fait accuser l'acier de traîtrise. — *Rev. Métallurgie*, **1904**, **1**, 11-45; Janvier. (*A. Granger.*)

F. Osmond et **G. Cartaud**, *Les fers météoriques.* Ces fers se divisent en trois classes: les fers cubiques, les fers octaédriques, les alliages à haute teneur en nickel. Les fers octaédriques sont caractérisés par les figures dites de WIDMANSTÆTTEN, dues à l'assemblage régulier de trois constituants dénommés par REICHENBAGH, en 1861, *kamacite*, *tœnite* et *plessite*. La kamacite a une teneur en Ni allant de 6 à 7 %; elle est formée de lames relativement épaisses aux quatre paires de faces de l'octaèdre régulier. Entre les lames de kamacite, ou contre elles, se trouvent des lamelles plus minces d'un constituant plus riche en Ni, la tœnite. Enfin, deux ou plusieurs systèmes de bandes différemment orientées de kamacite comprennent entre eux des îlots géométriques de plessite, constituant à teneur en Ni intermédiaire. Quand on chauffe au feu de revenu, la kamacite se colore avant la plessite, la plessite avant la tœnite; les ac. attaquent la kamacite plus facilement que la tœnite et cette dernière est plus résistante à l'usure. Quand la tœnite et la plessite font défaut, on passe aux fers cubiques qui sont entièrement formés de kamacite. La plessite est un mél. de kamacite et tœnite. La tœnite n'est homogène que dans les lamelles fines. D'après COHEN, la tœnite isolée des fers météoriques est fortement magnétique. La tœnite est un alliage du type de nos alliages terrestres dits réversibles. Les fers météoriques sont des alliages de fer et Ni en équilibre. — *Rev. Métallurgie*, **1904**, **1**, 69-79; Février. (*A. Granger.*)

Léon Guillet, *Sur la constitution et les propriétés des aciers au vanadium.* Dans les aciers à 0,200 de C, l'attaque à l'ac. picrique montre de la perlite semblable à celle des aciers au C, pour une teneur de 0,7 de V. A partir de cette teneur. on voit apparaître des grains blancs dans la perlite, cette dernière disparaît progressivement quand V augmente et pour 3 % il n'y a plus que des grains blancs. Dans les aciers à 0,800 de V on constate des résultats analogues; la structure est perlitique jusqu'à 0,5 de V. Ensuite on voit les grains blancs augmenter rapidement. A partir de 3 % de V, on ne voit plus qu'un constituant spécial renfermant C, V et Fe. Les aciers des deux premiers groupes sont à charge de rupture et à limite élastique élevée par rapport à celle des aciers ordinaires à même teneur en C. Dans le troisième groupe, aciers dont tout le carbone est dans le constituant complexe, les charges de rupture et les limites élastiques sont extrêmement basses. — *C. r.*, **1904**, **138**, 367-369; [8/2*]. (*A. Granger.*)

O. Boudouard, *Les transformations allotropiques des aciers au nickel.* L'aut. a expérimenté sur des aciers dans lesquels la teneur en Ni varie de 0 à 30 %. Ses résultats montrent l'influence spécifique du métal sur la position des points de transformation. Le mém. est accompagné de courbes et d'un tableau. — *C. r.*, **1904**, **138**, 370-371; [8/2*]. (*A. Granger.*)

ÉLECTROTECHNIQUE

A. Brochet et **Jos. Petit**, *Sur l'emploi du courant alternatif en électrolyse.* On a pu avec le courant alternatif obtenir en abondance le cyanure de Cu et K. $Cu^2(CAz)^2$: 6KCAz. Ce résultat permet de conclure que le courant sinusoïdal active la dissolution de Cu dans KCAz et permet la formation pratique d'un sel déterminé. Zn et Ni se comportent d'une manière analogue, donnant un sel $M(CAz)^2$, 2KCAz, Pb, Ag, Hg, Cd, ne produisent rien de semblable. — *C. r.*, **1904**, **138**, 359-361; [8/2*]. Paris, Ecole de Phys. et Chimie. (*A. Granger.*)

F. Pearce et **Ch. Couchet**, *Sur des phénomènes de réduction produits par l'action de courants alternatifs*. En général le phénomène de réduction ne s'accomplit que si l'on emploie des électrodes facilement oxydables; il paraît dépendre de la nature de celles-ci en même temps que de la fréquence et de la densité du courant. Une faible densité n'amène qu'une dissol. des électrodes, sans réduction de l'électrolyte. L'alun ferrique a donné peu de Fe avec des électrodes de Pt ; la surface des électrodes avait un dépôt de noir de Pt. Dans un temps égal, la réduction devient plus forte avec l'emploi de Al, Pb, Cd; elle est presque quantitative avec des électrodes de Fe. Les azotates alcalins passent à l'état d'azotites et la réact. est quantitative avec des électrodes de Cd, Zn, tandis qu'elle tombe à o presque avec Fe, Cu ou C comme électrodes. — *C. r.*, 1904, 138, 361-362; [8/2*]. (*A. Granger.*)

André Brochet et **Joseph Petit**, *Sur l'influence des ions complexes dans l'électrolyse par courant alternatif*. La présence d'ions complexes n'est pas nécessaire pour qu'il y ait action du courant alternatif, mais la présence de ces ions complexes, non décomposables par le courant, amène à des résultats singuliers. Les ferro, cobalti et platino-cyanures se forment par dissol. du métal dans le cyanure, ce qui est d'autant plus remarquable que ces métaux sont insol. dans l'électrolyte lorsqu'ils sont utilisés comme anodes. — *C. r.*, 1904, 138, 419-421 ; [15/2*]. Paris, Ecole Phys. et Ch. (*A. Granger.*)

A. Appelberg, *L'électrolyse du chlorure de plomb fondu en rapport avec l'intensité du courant et le rendement du courant.* — *Z. anorg. Ch.*, 1903, 36, 36-75 ; 23/7. (*A. Granger.*)

Ernest Berl, *Contribution à la connaissance de l'électrolyse des sels organiques fondus*. Comme beaucoup de sels organiques se décomposent déjà par simple fusion, il a paru avantageux d'employer ces sels en mélange avec K et Na par exemple. Ces mélanges sont cependant généralement moins bon conducteurs. L'aut. donne le résultat de quelques électrolyses de ces mélanges effectuées dans un tube large, les électrodes étant superposées et les gaz étant recueillis dans une boule à absorption de Drehschmidt. — *B.*, 1904, 37, 325-331 ; [15/1]. Electrol. Lab. d. Polytech. Zürich. (*G. Laloue.*)

W. Löb et **R.-W. Moore**, *Signification de la constitution de la cathode dans la réduction électrolytique du nitrobenzène*. Les aut. effectuent la réd. du nitrobenzène dans un même électrolyte, et avec la même tension en employant comme cathode différents métaux, ou une électrode de platine, avec addition à l'électrolyte des différents ions métalliques sous forme de leurs hydroxydes. Ils arrivent à formuler la loi suivante : Pour une même différence de potentiel entre la cathode et l'électrolyte, on obtient constamment les mêmes produits et le même rendement quel que soit le corps qui forme la cathode, ou quel que soit l'ion métall. ajouté à l'électrolyte.— *Ph. Ch.*, 1904, 47, nº 4, 418-444; 15/3. Bonn. Chem. Universitäts Institut. (*A. Beltzer.*)

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique théorique

G. Ciamician et **P. Silber**, *Actions chimiques de la lumière* (VII). Mém. paru également dans la *G.*, 1903, et analysé au *Rép.* — *B.*, 1903, 36, nº 17, 4266-72 ; 29/12, [9/12]. Bologna. (*L.*)

Ch. Moureu, *Acides et carbures éthyléniques oxyalcoylés*. En saponifiant les éthers β-oxyalcoylés, résultant de l'action de la chaleur sur les éthers β-acétaliques, l'aut. a isolé une série de corps ac., les ac. β-amyl-β-méthoxyacrylique, amyl-β-éthoxyacrylique, amyl-β-propoxyacrylique, hexyl-β-méthoxyacrylique, phényl-β-méthoxyacrylique, phényl-β-éthoxyacrylique. Ces ac. résistent à l'action hydrolysante de Fe^2Cl^6, mais H^2SO^4 les hydrolyse facil. à chaud, avec formation d'acétone corresp. Sous l'action de la chaleur, ils se dédoublent tous en donnant CO^2 et des carbures éthyléniques oxyalcoylés. Ces nouveaux composés s'hydrolysent très rapid. sous l'action de H^2SO^4 dilué; traités en sol. hydroalcoolique par le chlorhydrate de semi-carbazide et $CH^3.CO^2Na$, ils fournissent directement la semi-carbazone de l'acétone. En vue d'obtenir des corps de la forme (R)CH : CH(OR'), l'aut. a fait agir sur les carbures acétyléniques vrais les alcools sodés, réact. qui a permis d'obtenir les 2-phényl-1-méthoxyéthylène, éthoxyéthylène, propoxyéthylène et isobutoxyéthylène. L'œnanthylidène a simplement subi l'isomérisation en carbure acétylénique substitué dans ces conditions : $C^6H^{11}.C : CH \rightarrow C^4H^9.C : C.CH^3$. Ces divers carbures oxyalcoylés sont hydrolysables par H^2SO^4 avec formation d'aldéhyde phénylacétique. — *C. r.*, 1904, 138, 286-289 ; [1/2*]. (*A. Granger.*)

Paul Sabatier et **Alph. Mailhe**, *Action du nickel réduit en présence d'hydrogène sur les dérivés halogénés de la série grasse*. Les dérivés monohalogénés forméniques primaires, à une t. qui ne dépasse pas 250°, sont dédoublés en HCl et carbures éthyléniques. CH^3Cl fait exception; il se détruit en HCl, H et C. Les dérivés monobromés primaires se comportent de même. Les éthers iodhydriques primaires ne sont atteints qu'à t. plus haute, vers 360°. Avec les dérivés dihalogénés, on voit se former de l'hydracide et la mol. se détruit en C et H, en général. Le dichloropropane $CH^3.CCl^2.CH^3$. donne seulement HCl et on condense $CH^3.CH:CHCl$ et $CH^3.CCl:CH^2$. Le CCl^4 donne C^2Cl^6 et HCl et C^2Cl^6 est dédoublé en C^2Cl^4 et HCl. Ce tétrachloroéthylène se détruit à son tour en C et HCl. — *C. r.*, 1904, 138, 407-409 ; [15/2*]. Toulouse, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

F. Krafft, *Sur la préparation à l'état pur des éthers d'acides à poids moléculaire élevé par la distillation dans le vide*. Les aut. ont constaté que, par l'emploi de la distillation dans le vide cathodique, et du point d'ébull. très net qui se manifeste dans ces conditions, on peut purifier et caractériser les éthers des ac. gras à poids mol. élevé mieux que par toute autre méthode.

Les éthers glycoliques se prép. par un chauffage de $10^{h.}$ à 180° du chlorure d'éthylène avec les savons potassiques des ac. gras pulvérisés et séchés à 140°. Le prod. de la réact. est extrait par l'éther et distillé dans le vide. Voici les constantes de quelques éthers glycoliques: distéarate, F. 79°, Eb. 241° sous $0^{mm.}$; dipalmitate, F. 72°, Eb. 226°; dimyristate, F. 64°, Eb. 208°; dilaurate, F. 54°, Eb. 188°.

Les monoéthers glycériques ont été prép. d'une façon analogue par act. de l'α-monochlorhydrine sur les savons potassiques d'ac. gras: monolaurine, F. 59°, Eb. 142° sous $0^{mm.}$; monomyristine, F. 68°, Eb. 162°; monopalmitine, F. 72°; monostéarine, F. 78°; monooléine, F. 35°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4339-44; 29/12, [14/12]. Heidelberg. (*L.*)

P. Carré, *Sur les éthers phosphoriques du glycol.* Le glycol peut réagir sur les trois oxhydriles de l'ac. phosphorique et donner naissance à trois éthers. On opère dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant à 140°-145° et sous 15 à $18^{mm.}$; au bout de $10^{h.}$ on a atteint le maximum d'éthérification. Le monoéther est accompagné toujours de di et même de triéther, même en partant d'un mél. équimoléculaire. Les deux éthers supérieurs sont saponifiés par H^2O en monoéther, par éb. immédiate. De la solut. aq. on extrait le monoéther en décomposant le sel de Pb par H^2S. On concentre dans le vide et pousse la conc. jusqu'à $2PO(OH)^2O.CH^2.CH^2OH + H^2O$. Au delà, l'ac. glycophosphorique commence à se transformer en diéther. Les diéther et triéther n'ont pu être isolés. — *C. r.*, **1904**, **138**, 374-375; [8/2*]. (*A. Granger.*)

Lespieau, *Sur l'éther γ-chloroacétique.* L'action de Cl sur l'éther acétylacétique donne deux dérivés: $CH^3.CO.CHCl.CO^2.C^2H^5$ et $CH^2Cl.CO.CH^2.CO^2.C^2H^5$, que l'on n'a pu arriver à séparer. Le second de ces corps, l'éther γ-chloroacétique, peut s'obtenir en oxydant l'éther $CH^2Cl.CHOH.CH^2CO^2.C^2H^5$, déjà décrit par l'aut., par $K^2Cr^2O^7$ en présence de H^2SO^4 dilué. En opérant avec précaution, on se trouve en présence d'un mél. du corps traité et du composé cétonique qui en dérive. Pour la séparation on utilise la combinaison cuprique que forme le composé cherché. Quand on agite le mél. de ces deux corps avec une solut. d'acétate de Cu, le ppté est dissous dans bzn. bouillant qui le dépose presque totalement par refroid. On décompose alors par H^2SO^4 dilué en présence d'oxyde d'éthyle; l'évaporation du solvant fournit le composé cherché, que l'on distille sous press. réduite. C'est un liq. incolore, piquant, Eb. $11^{mm.}$ 105°; à $760^{mm.}$ l'éb. a lieu à 205° avec décomposition. Cet éther réagit, en présence d'alcool, au b.-m. presque quantitativement sur la thio-urée. On a des cristaux d'un chlorhydrate, d'où l'on extrait facil. par AzH^3 faible l'amidothiazylacétate d'éthyle de Hantzsch; F. 94°:

```
              CH —— S
              ||    |
CO²C²H⁵.C        C.AzH²
           \Az//
```

Son obtention est une preuve que l'at. de Cl est bien en γ dans le composé précédemment décrit. — *C. r.*, **1904**, **138**, 421-423; [15/2*]. (*A. Granger.*)

H. Duval, *Ethers nitriques des acides-alcools.* Le procédé indiqué antérieurement par l'aut. s'applique à la préparation du dinitrate d'ac. glycérique. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 241-243; 5/3. (*A. Granger.*)

H. Duval, *Sur les éthers nitriques des acides-alcools.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1904**, **4**, 153. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 243-246; 5/3. (*A. Granger.*)

C. Ulpiani, *Sur la synthèse des α-nitro-éthers.* Mémoire paru aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], **12**, [1], 439-443 (*Rép.*, **1904**, **4**, 32). — *G.*, **1904**, **34**, [1], 174-178; 22/3. (*Rossi.*)

Roux, *Sur des bases nouvelles dérivées des sucres.* Les recherches de l'aut. ont porté sur la galactamine et ses dérivés. La galactamine se prépare par la réduction de la glucosoxime. Cette oxime s'obtient en faisant agir une dissolution d'éthylate de Na, provenant de l'action de $25^{gr.}$ Na sur $375^{cc.}$ d'alcool absolu, sur $77^{gr.}$ de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans $35^{cc.}$ H^2O. Par refroid. il se dépose NaCl, que l'on essore et lave avec $25^{cc.}$ alcool à 90°. La solut. réunie avec les eaux de lavage est additionnée de $180^{gr.}$ de glucose en poudre. La liqueur tiède est répartie dans deux flacons et amorcée avec un cristal de glucosoxime. Après 5 ou 6 jours, on recueille $160^{gr.}$ d'oxime; la conc. des eaux-mères donne une nouvelle dose d'oxime. Pour la laver, on peut se servir d'alcool à 95° dans lequel elle est peu soluble. Cette oxime est alors dissoute par portions de $80^{gr.}$ dans $600^{cc.}$ H^2O. On ajoute à $200^{cc.}$ de cette liqueur $55^{gr.}$ d'amalgame de Na à 3 %, en ayant soin d'agiter constamment, tout en maintenant la t. au-dessous de 20°. Le liquide séparé de Hg est conc. après saturation par H^2SO^4. La masse saline ne contient pas que du sulfate de glucamine; elle renferme aussi du Na^2SO^4 et des produits secondaires. On purifie par redissolution dans l'alcool à 95° ($1000^{cc.}$ pour le produit de réduction de $80^{gr.}$ d'oxime).

On fait un second lavage avec $600^{cc.}$ et un 3° avec $300^{cc.}$. Les liqueurs alcooliques renferment de la sorbite et du glucose; il ne semble pas s'être formé de mannite. La masse résiduelle du traitement à l'alcool est traitée par $Ca(OH)^2$ avec $1200^{cc.}$ alcool à 95° au réfrigérant ascendant. L'alcool est filtré bouillant et le traitement répété avec $600^{cc.}$ d'alcool. On sature par une solut. de $H^2C^2O^4$ à 5 % le résidu de l'évaporation par distillation de la sol. alcoolique. On concentre jusqu'à ce que le poids du liquide, diminué de celui de l'oxalate formé, corresponde à 5 fois celui du sel qu'il renferme. Le tout est transvasé dans une fiole à fond plat et l'on ajoute un vol. d'alcool double de celui de l'eau. L'oxalate de glucamine est alors en solut. dans 15 fois son poids d'alcool à 60°. Il crist. après amorçage. La base peut être isolée par traitement à $Ca(OH)^2$; on se débarrasse de l'excès de $Ca(OH)^2$ par $H^2C^2O^4$ en quantité convenable. La solut. est évaporée au b.-m. et conc. à consistance sirupeuse; la

masse est placée dans le vide sulfurique. La glucamine est sol. dans H^2O, peu sol. dans l'alcool à 95°, la pyridine, insol. dans éther, bzn., chlf., CS^2.

L'aut. donne dans son mém. les réact. de la glucamine et décrit les oxalate, sulfate, chloroplatinate, picrate, la cuproglucamine et une série de dérivés organiques : diglucoxamide, glucamine-urée, phénylglucamine-urée, benzalglucamine, acétylacétone-glucamine, hexacétylglucamine, mercapto-glucoxazoline. Parallèlement à cette étude, le mém. contient celle de la galactamine et de quelques-uns de ses sels et dérivés. De la comparaison de ces deux corps, il résulte que la galactamine est analogue à la glucamine, dont elle est l'isomère. La galactamine est un amino-1-hexanepentol $\frac{2.5}{3.4}$ 6. — *A. ch.*, 1904, [8], 1, 72-144 ; Janvier. (*A. Granger.*)

E. Roux, *Sur la mannamine, nouvelle base dérivée du mannose.* La réduction de la mannosoxime donne une base nouvelle, la mannamine, qui représente l'amino-1-hexanepentol $\frac{4.5}{2.3}$ 6, d'après la notation MAQUENNE. La réduction s'opère en suivant le procédé indiqué pour la glucamine. Cette base ressemble plus à la glucamine qu'à la galactamine ; c'est une masse incolore, crist., sol. dans H^2O et alcool, F. 130°, $[\alpha]_D$ en solut. aq. à 10 % = 2°.

L'aut. décrit dans son mém. quelques composés : oxalate, sulfate, chlorhydrate, chloroplatinate, dimannoxamide, benzalmannamine, acétylacétone-mannamine, mannamine-urée, mannamine-phénylurée, mercapto-mannoxazoline. — *C. r.*, 1904, 138, 503-505 ; [22/2*]. (*A. Granger.*)

P. Pfeiffer et **K. Schnurmann**, *Contribution à la connaissance de la préparation des combinaisons alkylées et arylées de l'étain.* Lorsqu'on fait réagir à la temp. ord. ou, au plus, à la temp. du b.-m. le réactif de GRIGNARD sur certains halogénures métalliques, l'at. d'halogène est remplacé par le reste alkylé ou arylé. Cette réact. a été effectuée sur les sels de Sn, Sb et Pb. — W. DILTHEY, dans une communicat. provisoire, a annoncé l'obtention de comb. mono-et triphényliques avec Si. Les aut. annoncent aussi qu'en faisant réagir le pentachlorure d'antimoine sur l'iodure éthylmagnésien, il y a, en même temps que celle d'autres composés, formation de *chlorure triéthylantimonique* $[SbCl^5 + 3C^2H^5MgI = Sb(C^2H^5)^3Cl^2 + 3MgICl]$, qu'on peut isoler à l'état d'iodure sous forme de longues aig. prismatiques, incolores, de F. 70°,5, déjà mentionnées dans la littérature. Dans la partie expérimentale, on trouvera un mode de préparat. du *tétraéthyl-étain*, du *tétraphényl-étain* et du *chlorure de tribenzylétain*, $(C^6H^5.CH^2)^3SnCl$; ce dernier n'était pas encore connu jusqu'ici. On l'obt. en faisant tomber goutte à goutte du tétrachlorure d'étain dans une solut. éth. refroidie de $C^6H^5.CH^2.Mg\,Cl$. Après addition d'eau et de HCl au mélange ainsi obtenu, séchage de la couche éth. sur $CaCl^2$ et éliminat. de l'éth. par distillat., on obt. le nouveau chlorure en aig. bl. brillantes de F. 127-130°. Il ne peut être distillé sans subir un commencement de décomposit. — *B.*, 1904, 37, 319-322 ; [6/2]. Chem. Lab. Univ. Zürich. (*G. Laloue.*)

E. Blaise, *Méthode de préparation des aldéhydes et de dégradation méthodique des acides.* Un ac. gras donné peut être transformé très facil. et presque quantitativement en l'ac. bromé corresp. et celui-ci, traité par KOH, donne, avec un bon rendement, un α-oxyacide. L'α-oxyacide, soumis à l'action de la chaleur, perd H^2O en donnant un lactide et celui-ci, distillé, se détruit en dégageant CO presque exclusivement. Le produit distillé renferme en majeure partie l'aldéhyde possédant 1 at de C de moins. Une seule rectification suffit pour avoir l'aldéhyde à l'état pur ; le rendement est de 50 à 60 %. Les produits accompagnant l'aldéhyde renferment un peu de lactide, ainsi que l'ac. α β non saturé correspondant à l'ac. alcool distillé. Cette méthode a été appliquée aux ac. caproïque, pélargonique, myristique et palmitique. — *C. r.*, 1904, 138, 697-699 ; [14/3*]. (*A. Granger.*)

F. Bodroux, *Sur une méthode générale de synthèse des aldéhydes.* On fait agir l'orthoformiate d'éthyle sur les combinaisons magnésiennes en présence d'un solvant de la série benzénique. A la combinaison organomagnésienne, préparée en solut. éthérée, on ajoute pour un at.-gr. de Mg employé 150gr. de toluène sec et on distille au b.-m. On fait tomber goutte à goutte dans la masse, privée alors d'éther non combiné, 2/3 à 3/4 de mol. d'orthoformiate d'éthyle. La réact. est énergique et il distille de l'oxyde d'éthyle. La masse est agitée à la fin et laissée au repos 30 min. On traite par HCl étendu et l'on décante le liq. surnageant, que l'on lave et sèche. L'aldéhyde contenu dans le liq. est mélangé d'acétal. Pour détruire cet acétal, on élimine le toluène et fait bouillir avec H^2SO^4 à 20 %. On isole l'aldéhyde à l'état de composé bisulfitique. Quand l'aldéhyde bout bas, on agite d'abord avec $NaHSO^3$, décante et chasse le dissolvant. On fait bouillir le résidu avec H^2SO^4 à 20 % dans un ballon, surmonté d'un long tube de LEBEL relié à un réfrigérant ascendant. On dist. de l'alcool et l'aldéhyde que l'on sépare. Si l'on chauffe la solut. toluénique quelques instants après l'introduction de l'orthoformiate, le rendement en aldéhyde diminue. On a appliqué ce traitement aux chlorure de benzyle, α-bromonaphtalène, paradibromobenzène, parachloro-bromobenzène, bromures de propyle et isopropyle, qui ont donné les aldéhydes phénylacétique, α-naphtoïque, parabromobenzoïque, parachlorobenzoïque, butylique et isovalérique avec des rendements variant de 55 à 75 %. — *C. r.*, 1904, 138, 700-701 ; [14/3*]. (*A. Granger.*)

Charles Moureu et **Maurice Brachin**. *Sur les acétones à fonction acétylénique. Nouvelle méthode de synthèse des pyrazols.* Ces recherches ont déjà fait l'objet d'une communication abrégée aux *C. r.* ; voyez *Rép.*, 1904, 4, 142. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 170-176 ; 20/2. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu et **Maurice Brachin**, *Sur les acétones à fonction acétylénique. Nouvelle synthèse des isoxazols.* Développement d'un mém. paru aux *C. r.*, et analysé *Rép.*, 1904, 4, 142. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 343-349 ; 20/3. (*A. Granger.*)

E. Blaise, *Sur les alcoyl-allyl-cétones*. L'iodure d'allyle réagit avec une extrême énergie sur les nitriles en présence de Zn; on modère la réact. par l'adjonction d'un solvant comme bzn. qui ne réagit pas sur l'iodure d'allyle. La réaction se passe ainsi : $CH^2:CH.CH^2I + R.C : Az + Zn = CH^2:CH.CH^2.C(R):Az.ZnI$. Sur 2 mol. de ce corps l'action de $4H^2O$ donne : $2CH^2:CH.CH^2.CO.R + 2AzH^3 + Zn(OH)^2 + ZnI^2$. On traite ensuite par H^2SO^4, puis entraîne par la vapeur de H^2O et fractionne. En même temps que la cétone allylée, il se forme généralement un produit supérieur, de nature également cétonique, constitué par la cétone propénylée isomère. En cherchant à augmenter le rendement par l'emploi d'un excès d'iodure d'allyle, on a observé la formation d'un alcool tertiaire. Les cétones allylées sont des liq. incolores et mobiles, bouillant sans altération sous H. Entre deux homologues on constate une différence de point d'éb. d'environ 20°. Une cétone propénylée bout environ 10° au-dessus de la cétone allylée isomère. Ces cétones réagissent avec facilité sur la semicarbazide, fixent facilement les hydracides. Dans les cétones bromées, l'at. d'halogène se fixe en β. — *C. r.*, **1904**, **138**, 284-286; [1/2*]. (*A. Granger.*)

E. Blaise, *Sur les allyl-et propényl-alcoylcétones*. La transposition de la liaison éthylénique se produit dans les réact. les plus diverses ; elle peut avoir lieu sous des influences même très faibles. Un hydracide, comme HBr, transforme l'allylcétone en cétone propénylée isomère, qui fixe normalement HBr et fournit une cétone saturée bromée. Cette réact. a lieu encore à — 80°. La transposition a lieu encore en faisant bouillir une cétone allylée, à reflux, avec H^2SO^4 à 10 °/₀. La majeure partie de la cétone allylée est transformée en cétone propénylée, mais il se forme aussi un composé à Eb. plus élevé, une cétone β-hydroxylée sol. dans H^2O. Cette transposition peut être mise en parallèle avec celle de l'ac. vinylacétique en ac. crotonique. — *C. r.*, **1904**, **138**, 636-638; [7/3*]. (*A. Granger.*)

H. Rupe et **P. Schlochoff**, *Action de la semicarbazide sur les cétones non saturées*. Les aut. ont constaté que, dans l'act. de la semicarbazide sur les cétones αβ-non saturées, non seulement une mol. de semicarbazide réagit avec le gr. cétonique, mais encore une 2e mol. se fixe sur la double liaison. Le fait, qui avait d'abord été constaté sur la citronellidène-acétone, l'a été aussi pour l'oxyde de mésityle et la phorone.

Le dérivé de la citronellidène-acétone, $CH^3(CH^2:).C.CH^2.CH^2.CH(CH^3).CH^2.CH(AzH.CO.AzH.AzH^2).CH^2C(:Az.AzH.CO.AzH^2).CH^3$, crist. en aig. F. 167°. Le dér. de l'oxyde de mésityle, $(CH^3)^2C(AzH.CO.AzH.AzH^2).CH^2C(:Az.AzH.CO.AzH^2).CH^3$, crist. en feuillets assemblés, F. 220°. Le dér. de la phorone, $(CH^3)^2C:CH.C(:Az.AzH.CO.AzH^2).CH^2.(C(CH^3)^2(AzH.CO.AzH.AzH^2)$, crist. en prismes quadrat. microscop., F. 221°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4377-84 ; 29/12; [14/12]. Bâle, Lab. de l'Univ. (*L.*)

W. Sernow, *Sur l'acide α-iodopropionique*. Une mol.-gr. d'ac. propionique et 1 1/4 mol.-gr. de PCl^5 sont dissoutes dans 2 mol.-gr. de chlf. et chauff. à 65°. On ajoute par petites portions ICl, jusqu'à ce qu'il se sépare I libre. On verse dans l'eau glacée, agite avec NaOH, puis avec de l'eau, sèche et chasse chlf. Il reste un ac. huileux, qui crist. en petits prismes F. 44°,5-45°,5. C'est l'ac. α-iodopropionique. L'aut. a prép. les sels de Li, Mg, Ba, Cu. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4392-94; 29/12, [30/10]. Moscou, Lab. de chimie de l'Univ. (*L.*)

L. Vanzetti et **A. Coppadoro**, *Synthèse électrolytique de l'acide glutarique*. Mém. paru aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], **12**, [II], 209-215 (*Rép.*, **1904**, **4**, 33). — *G.*, **1904**, **34**, [I], 154-161 ; 22/3 : [17/10.03]. (*Rossi.*)

G. Blanc, *Sur la synthèse des acides diméthylglutarique et αα-diméthyladipique*. La méthode générale de synthèse des alcools de MM. Bouveault et Blanc est applicable dans ce cas. La réduction par Na et l'alcool de l'éther αα-diméthylsuccinique donne un glycol $CH^2OH.C(CH^3)^2.CH^2.CH^2OH$ et une lactone $C^6H^{10}O^2$. Cette lactone est chauffée avec KCAz, puis le produit est hydrolysé par KOH aqueuse. Après acidification et extraction à l'éther, on a un ac. sol. dans H^2O et facil. cristall. spontanément. Cet ac., purifié par transformation en anhydride, puis hydratation, est identique à celui préparé par l'ac. isolauronolique, F. 85°. C'est l'ac. cherché. La même méthode partielle peut être appliquée à l'éther αα-diméthylglutarique. La lactone obtenue $C^7H^{12}O^2$ est purifiée par crist. dans un mél. de bzn. et éth. pétr. L'ac. fond à 86-87°. — *C. r.*, **1904**, **138**, 579-580; [29/2*]. (*A. Granger.*)

A. et L. Lumière et **F. Perrin**, *Sur l'acide diéthylisosuccinique*. Cet ac. s'obtient en dissolvant 1 at. Na dans 10 fois son poids d'alcool, ajoutant 1 mol. de malonate d'éthyle, puis 1 mol. d'iodopentane $C^2H^5.CHI.C^2H^5$. On chasse l'alcool après réact. et traite par H^2O. On dessèche sur $CaCl^2$ et rectifie la couche huileuse. On a un liq. bouillant de 242-245°, qui est l'éther diéthylique de l'ac. cherché. On isole l'ac. en faisant bouillir l'éther avec de l'eau de baryte et l'on décompose le sel de Ba par H^2SO^4. L'ac. crist. en tables transparentes, F. 52-53°; avec l'aniline on a l'anilide, F. 219-220°. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 350-351 ; 20/3. Lyon. (*A. Granger.*)

C. Neuberg et **M. Silbermann**, *Recherches dans la série de l'acide glycérique*. I. *Sur l'ac. d- et sur l'ac. l-glycérique*. Les formes optiquement actives de l'ac. glycérique n'ont été obtenues jusqu'ici que par voie biologique; encore la forme dextrogyre seule, obtenue par Frankland et Frew à l'aide du *Bacillus ethaceticus*, a-t-elle été soumise à une étude approfondie. (*Soc.*, **63**, 298 [1893]). Les aut. ont effectué la séparation de l'ac. inactif en ses deux formes optiquem. actives par voie purement chimique en se servant de la méth. des alcaloïdes (avec la brucine). Le sel qui se sépare à froid fut recristallisé 4 fois dans l'alc. et fournit ensuite par addit. d'eau de baryte un sel de Ba de formule $(C^3H^5O^4)^2Ba$, $[\alpha]_D = 17°38'$, qui possède donc un pouvoir rotatoire de même valeur, mais de sens inverse, que celui de la comb. correspondante obtenue avec l'ac. glycuronique. Cette étude sera continuée. — *B.*, **1904**, **37**, 339-341 ; [25/1]. Pathol. Inst. der Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

C. Neuberg et **M. Silbermann**, *Recherches dans la série de l'acide glycérique.* II. *Transformation de l'acide diaminopropionique en isosérine.* — *B.*, **1904**, **37**, 341-345, [25/1]. Pathol. Inst. der Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Alexandre Ellinger, *Transformation de l'acide diaminopropionique en isosérine.* Pour provoquer l'échange partiel, chez l'ac. diaminopropionique, d'un groupement amino pour un groupement hydroxyle, l'aut. maintient pendant 3 j. à 40° une solut. de 5gr. d'ac. HBr-diaminopropionique dans 150cc. d'eau, en contact avec 4gr.,17 de $AgAzO^2$, puis il évapore dans le vide jusqu'à cristall., en ne laissant pas la temp. dépasser 45°. — La liqueur mère de ces cristaux, additionnée d'alcool fr., donne un nouveau dépôt, constitué par de l'*isosérine;* le rend. est de 20 %. L'isosérine se forme d'après : $CH^2AzH^2.CH.AzH^2.COOH.HBr + AgAzO^2 = CH^2AzH^2.CH.OH.CO^2H + Az^2 + AgBr + H^2O$. Elle fut caractérisée par transformat. en sel de Cu et en dérivé phénylcyané. — Dans les sol. mères, on n'a pu trouver la présence de la sérine ou de l'ac. glycérique. — *B.*, **1904**, **37**, 335-339; [18/1]. Univ. Lab. f. mediz. Chem. und experim. Pharmakolog. de Königsberg i/Pr. (*G. Laloue.*)

O. Doebner et **H. Staudinger**, *Sur les acides non saturés de la série de l'acide sorbique.* L'ac. cinnaménylacrylique $C^6H^5.CH:CH.CH:CH.COOH$, F. 165°, ainsi que son isomère, l'ac. allocinnaménylacrylique, F. 138°, fournissent tous deux, par chauff. avec l'hydrate de baryte sec, les mêmes prod. : 1° le phénylcyclobutadiène, $C^6H^5.CH\langle{}^{CH}_{CH}\rangle CH^2$ ou $C^6H^5\langle{}^{CH}_{CH^2}\rangle CH$, tables incol., F. 25°, n'additionnant pas Br et non attaquées par le permanganate; 2° le diphénylcyclooctadiène, $(C^6H^5)^2C^8H^{10}$, liq. vert jaune, Eb. 204-205° sous 10mm., égal. saturé. On obt. aussi, en très petite quant., surtout avec l'ac. allo, du phénylbutylène et un hydroc. $(C^{10}H^{10})^x$, F. 100-101°.

En soumettant les deux mêmes ac. à la distill. en présence de quinoline, on obt. des hydrocarbures non sat., qui additionnent Br et réduisent le permanganate : 1° le phénylbutadiène $C^6H^5.CH:CH.CH:CH^2$, Eb. 90-92° sous 16mm.; 2° le diphénylbutadiène $(C^6H^5)^2C^8H^{10}$, Eb. 217-220° sous 17mm. — *B.*, **1903**, **36**, n° 12, 4318-26; 29/12 : [10/12]. Halle, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

Th. Posner, *Contribution à l'étude des combinaisons non saturées.* I. *Action de l'hydroxylamine libre sur les acides non saturés.* La réact. de l'hydroxylamine sur les ac. non sat. pouvait avoir lieu de deux façons : 1° D'une part, l'hydroxylamine pouvait réagir sur le groupe carboxyle, avec format. d'ac. hydroxamiques, hypothèse la plus invraisemblable; 2° D'autre part, l'hydroxylamine pouvait se fixer sur la double liaison avec form. d'ac. oxaminés saturés : c'est ce qui se passe en réalité. Toutefois, dans les ac. bibasiques, le voisinage du carboxyle diminue le pouvoir d'add. de la double liaison.

Les exp. de l'aut. ont porté sur les ac. αβ non sat. : ac. cinnamique, atropique, crotonique et α-méthylcinnamique, ainsi que sur les ac. fumarique et maléique. Pour les premiers, l'addition a lieu de telle façon que le groupe AzH.OH se fixe en posit. α par rapport au carboxyle. La condens. n'a pu avoir lieu avec les ac. fumarique et maléique. Les éthers des ac. αβ non sat. additionnent égal. l'hydroxylamine pour donner des corps dont la constit. n'est pas connue. Suit la partie expérim. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4305-18; 29/12, [10/12]. Greifswald, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

H. et **A. Euler**, *Action du nitrite d'amyle sur le nitrile de l'acide β-aminocrotonique.* Par l'action du nitrite d'amyle sur le nitrile β-aminocrotonique en sol. éth., les aut. ont obt. une comb. nitrosée neutre, F. 170°, de comp. $C^3H^4Az^2O^2$. Diverses mesures conduisent à lui attribuer une form. moléc. double et la constitution d'un sel d'ammonium de l'éther de l'ac. γ-isonitroso-β-nitrosaminocrotonique $AzH^4O.Az:CH.C(AzH.AzO):CH.CO^2C^2H^5$ ou $AzH^4O.Az:CH.C(:Az.AzO).CH^2.CO^2C^2H^5$. L'ac. nitreux réag. sur ce corps en donnant naissance à l'éther γ-isonitroso-acétacique $HOAz:CH.C(OH):CH.CO^2C^2H^5$, F. 50° env. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4246-53; 29/12 : [25/11]. Stockholm, Högskola. (*L.*)

H. et **A. Euler**, *Addition au travail précédent.* Les aut. ont été informés que W. Strecker (*Dissertation*, Heidelberg, **1900**) a obt. antérieurement une partie des corps décrits ci-dessus, mais par une méthode toute différente. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4366; 29/12 : [8/12]. Stockholm, Högskola. (*L.*)

H.-B. Hill et **O.-F. Black**, *Sur la préparation de l'éther formiminoéthylique.* La méthode en usage est celle de Puiner qui consiste à agiter un mélange d'ac. prussique anhydre et de l'alcool absolu, dilué dans de l'éther absolu, avec HCl gazeux dans un mélange réfrigérant. Les auteurs substituent le cyanure de mercure à l'ac. prussique et on obtient ainsi un rendement de 84 % du sel double $HClHAzCHOC^2H^5AzCl^2$. Ce sel, en suspension dans de l'éther absolu et mélangé avec de l'aniline, donne un ppté; l'éther, après évapor., donne des aig. jaune clair qui, par recristall. dans l'alcool dilué, fondent à 135-137°, point de fusion de la diphénylformaniline. Il reste à trouver que ce sel double peut remplacer le chlorure de l'éther formimino dans la réaction de Claissen. 5gr. du sel de mercure de l'éther formiminoéthylique furent dissous dans l'alcool absolu; en peu de temps, la sol. déposa des aig. blanches soyeuses qui s'agglomérèrent bientôt en une masse dure. On extrait ce mélange à l'éther et l'extrait fut soumis à la distillation fractionnée. On obtint 7gr.,5 d'un liquide bouillant à 145-147°; soit l'éther orthoformo-éthylique $HC(OC^2H^5)^3$. Cette réaction montre que le sel peut être employé à la place du chlorure dans la préparation des acétals suivant la méthode de Claissen. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 3, 207-209; Mars. (*E. Theulier.*)

D. Gauthier, *Combinaison du saccharose avec quelques sels métalliques.* Avec NaI, KI, LiI,

on obtient des composés du type $C^{12}H^{22}O^{11}$, NaI, $2H^2O$. NaCAzS donne $C^{12}H^{22}O^{11}$, NaCAzS, H^2O, combinaison dans laquelle K peut remplacer Na. Le sel d'AzH^4 diffère par une demi-mol. H^2O en plus. Avec $Ba(CAzS)^2$, on a un composé crist., comme les précédents, mais différent comme type: $C^{12}H^{22}O^{11}.Ba(CAzS)^2.2H^2O$. — *C. r.*, 1904, 138, 638-639; [7/3*]. (*A. Granger.*)

L. Maquenne, *Sur la nature de la fécule crue*. L'aut. assimile le grain de fécule à une masse d'amidon, d'abord sol., qui aurait rétrogradé sous l'action du temps et des matières étrangères l'accompagnant dans la cellule vivante. Le grain de fécule possède au point de vue chimique la même composition que l'empois vieilli; on est autorisé à y voir de l'amidon rétrogradé, mélangé d'amylocelluloses à divers états de condensation. Ce serait l'état plus ou moins avancé de rétrogradation qui serait un des facteurs intervenant pour différencier les amidons naturels et changer la composition de leurs iodures. — *C. r.*, 1904, 138, 375-377; [8/2*]. Paris, Museum d'hist. nat. (*A. Granger.*)

A. Fernbach, *Quelques observations sur la composition de l'amidon de pomme de terre*. Sous le nom d'amidon, on désigne un certain nombre de corps différant les uns des autres, au moins par leur état physique. Dans la fécule de pomme de terre, on trouve toujours du P dont la teneur, évaluée en P^2O^5, peut dépasser 2 % de la matière sèche. Les granules de fécule possèdent un noyau relativement riche en P, sur lequel viennent se superposer des couches d'amidon exemptes de cet élément. La forme chimique sous laquelle se trouve ce corps n'est pas connue actuellement; mais l'inégalité de la teneur en P des diverses couches qui constituent le granule semble présenter une importance considérable au point de la formation et de la manière dont il se comporte vis-à-vis de l'amylase. — *C. r.*, 1904, 138, 428-430; [15/2*], et *A. brasserie*, 1904, 7, 73-74; 25/2. (*A. Granger.*)

Léo Vignon, *Sur l'activité optique de la cellulose et de ses dérivés nitrés*. Dans un flacon de verre on verse un mél. nitrant formé de 38gr.,95 H^2SO^4, 42gr.,15 $HAzO^3$ et 18gr.,90 H^2O. On introduit dans le flacon 4gr. de cellulose pure de coton, purifiée et séchée à l'étuve à 110°, puis refroidie dans l'exsiccateur. Le tout est maintenu à 15-16° pendant 24h., agitant de temps en temps et laissant le vase, bouché, à l'abri de la lumière. On étend ensuite, par petites portions, dans 5l. H^2O froide, on lave après pendant 5h. et on recueille sur un filtre et essore. Le produit nitré est bouilli pendant 30'. avec 100 fois son poids H^2O dist. et l'on répète 3 fois ce traitement, en exprimant et rinçant après chaque éb. On sèche à l'air, à l'abri de la lumière, après essorage et dessiccation entre des doubles de papier buvard. Cette cellulose est formée presque exclusivement d'oxycellulose binitrée $3(C^6H^8(AzO^2)^2O^5 + C^6H^8(AzO^2)^2O^6)$; elle est sol. dans le mél. éthéro-alcoolique et dans l'acétone. Les solut. examinées au polarimètre donnent pour $[\alpha j] = \frac{V\alpha j}{lp}$ les valeurs 19°,3 et 21°,1. En étudiant la thio-cellulose, l'aut. n'a obtenu qu'un semblant de déviation à droite. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 105-108; 5/2. (*A. Granger.*)

L.-J. Simon, *Sur les diuréides : éther homoallantoïque*. L'éther homoallantoïque résulte de l'action de l'urée sur le pyruvate d'éthyle. L'urée, dissoute dans son poids d'alcool chaud, est mêlée à son poids de pyruvate d'éthyle. Il se forme un dépôt que l'on essore et lave à l'alcool; on peut extraire une nouvelle quantité de ce composé par évapor. des eaux-mères dans le vide. C'est un corps blanc, décomposable au voisinage de 200°, insol. dans H^2O et la plupart des solvants organiques, sauf l'alcool bouillant, surtout en présence de pyridine. Sa formule est: $CH^3.C(AzH.CO.AzH^2)^2CO^2.C^2H^5$.

Projeté dans l'eau bouillante, il se dissout et se détruit en urée et pyruvate d'éthyle. HCl conc. dissout l'éther homoallantoïque en le détruisant; la solut. évaporée dépose du triuréide pyruvique. Agité avec une solut. conc. de AzH^3, l'éther se dissout et passe à l'état de pyruvile; la méthylamine agit de même. Avec KOH alcoolique on a le dérivé potassique du pyruvile, en opérant à chaud. A froid, avec KOH aq., il y a dissolution pure et simple. L'homoallantoate de K est stable. — *C. r.*, 1904, 138, 372-373; [8/2*]. (*A. Granger.*)

L.-J. Simon, *Sur les uréides glyoxyliques : allantoïne et acide allantoïque*. L'allantoïne cristallisée, projetée dans une sol. conc. de KOH, donne à froid des cristaux d'allantoïne potassée :

```
           CH------CO
          /  \
AzH².CO.AzH   AzH.CO.AzK
```

qui, au bout de quelques h., passent à l'état de masse solide contractée, qui est formée d'allantoate de K,

```
              CH.COOK
             /  \
AzH².CO.AzH      AzH.CO.AzH²
```

La même transformation s'opère en quelques minutes en portant au b.-m. bouillant la solut. alcaline étendue d'allantoïne. Mais le rendement est moins bon, le sel étant altérable dans ces conditions. On peut saisir la modification en refroidissant et acidifiant par H^2SO^4; il se ppte de l'ac. allantoïque.

L'allantoate de K est sol. dans H^2O; traité par HCl ou H^2SO^4, il se décomp. en donnant l'ac. Il faut, pour avoir une décomposition complète, agiter soigneusement. $AgAzO^3$ est ppté par ce sel et donne un corps d'aspect caractéristique. L'ac. allantoïque se décomp. aux environs de 165°; il est peu sol. dans H^2O, les ac. dilués et les solvants organiques. Il rougit la phtaléine et décolore la phtaléine colorée par un alcali. H^2O n'agit que lentement à froid, plus rapidement à chaud en donnant de l'ac. glyoxylique. — *C. r.*, 1904, 138, 425-428; [15/2*]. (*A. Granger.*)

Eduard Buchner et **Lassar Perkel**, *Sur les dérivés hydrogénés du 4-phénylpyrazol et sur l'acide cis-1-phényl-trans-2 : 3-triméthylène-dicarbonique*. L'éth. *4-phénylpyrazoline-3 : 5-dicarbonique* (form. I), obtenu à partir de l'éth. cinnamique et de l'éth. diazoacétique (voy. Buchner et ses collaborateurs dans *B.*, 21, 2643; 26, 258; 35, 31) fournit, par ébullit. avec HCl de la 4-phénylpyrazo-

62

line (form. II); par la distillat. il fournit, avec dégagement de Az, l'éth. 1-phényltriméthylène-2 : 3-dicarbonique (form. III); enfin il fournit par réduct. l'éth. 4-phénylpyrazolidine-3 : 5-dicarbonique (form. IV). Ces comb. jusqu'ici n'étaient pas encore bien connues. La base huileuse II s'oxyde très facilem., mais n'abandonne pas d'Az sous l'action de la chaleur, si bien qu'on n'a pu arriver à la transformer en phényltriméthylène. L'éth. IV, au contraire de I, bout sans décomposition et on n'a pu transformer l'ac. corresp. en phénylpyrazoline par départ de CO^2. Les aut. apportent une preuve expérimentale en faveur de la formule cyclique de l'éth. III en oxydant le groupem. phénylique. Ce fait devint nécessaire après que Behaghel (*Dissertat.*, Munich, 1895) eut montré que l'éth. tricarbonique analogue, de form. V, se transforme par ébull. avec NaOH en ac. phénylparacone-carbonique (VI), puis en ac. phénylisocrotonique, $C^6H^5.CH:CH.CH^2.COOH$, c.-à-d. en un composé acyclique. D'après cela, l'ac. $C^{12}H^{10}O^6 + 4\ H^2O$ de Buchner et Dessauer (*B.*, 25, 1153), qui anhydre a pour F. 188°, n'est plus à désigner comme *ac. 1-phényltriméthylène-2 : 2 : 3-tricarbonique*, mais comme *ac. phénylparacone-carbonique*.

Lorsqu'on chauffe des quantités équimoléc. d'éth. cinnamique et d'éth. diazoacétique pend. 18 ou 20h. à 80-85°, on obt. l'*éth. 4-phénylpyrazoline-3 : 5-dicarbonique* (form. I) avec un rendt de 85 °/₀ de la théorie. Pour le transf. en 4-phénylpyrazol (form. II), on le chauffe pend. 3h. avec HCl conc., évapore les 2/3 du liq. dans le vide et décompose le chlorhydrate, qui alors cristallise, au moyen de NaOH, épuise à l'éth. sèche sur CO^3K^2 et chasse le dissolv. dans un courant de CO^2.

$$C^6H^5.HC\langle{}^{C(COOC^2H^5)=Az}_{CH(COOC^2H^5).AzH}\ \text{(I)} \qquad C^6H^5.CH\langle{}^{CH=Az}_{CH^2.AzH}\ \text{(II)} \qquad C^6H^5.HC\langle{}^{CH.COOC^2H^5}_{CH.COOC^2H^5}\ \text{(III)}$$

$$C^6H^5.HC\langle{}^{CH(COOC^2H^5)-AzH}_{CH(COOC^2H^5)-AzH}\ \text{(IV)} \qquad C^6H^5.HC\langle{}^{CH.COOC^2H^5}_{C(COOC^2H^5)^2}\ \text{(V)} \qquad \begin{matrix} C^6H^5.CH & - & CH.COOH \\ O-CO & - & CH.COOH \end{matrix}\ \text{(VI)}$$

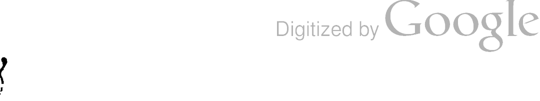
La phénylpyrazoline, prod. huileux, s'oxyde facilem. à l'air pour donner le *4-phénylpyrazol* (F. 228°); ses sels sont égalem. très peu stables. Le chlorhydrate a pour F. 162°, l'oxalate 120°. Le sel de Pt forme un ppté j. F. 116-117°; celui d'or se décomp. sans fondre. Lorsqu'on chauffe à 230-240° une solut. éth. de la base dans un petit ballon de Pt rempli de CO^2 gaz. il y a départ de H et oxydat. partielle avec format. de 4-phénylpyrazol. *L'éth. diéthylique de l'ac. 4-phénylpyrazolidine-3 : 5-dicarbonique* (IV), obtenu par réduct. de l'éther (I) au moyen de la poudre de Zn et de l'ac. acétique, distille sans décomposit. à 280° et n'est pas décomposé, même si on le chauffe pend. 2h. en tube scellé à 250°. Avec HCl en solut. dans l'éth. il fournit un chlorhydrate fac. sol. On peut obtenir une comb. benzoylée cristallisant dans H^2O et ayant pour F. 125°. L'ac. corresp., c.-à-d. l'*ac. 4-phénylpyrazolidine-3 : 5-dicarbonique*, $C^6H^5.C^3H^5Az^2(COOH)^2$, se forme par réduct. de l'ac. 4-phénylpyrazoline-3 : 5-dicarbonique au moyen de l'amalgame de Na en solut. dans CO^3Na^2 et en présence de CO^2. Crist. dans H^2O; F. 227-228°. Lorsqu'on réduit ce composé par Na + alcool amylique, il y a dégagem. de AzH^3; ses sels de Ca et de Ba sont fac. sol.; ses sels de Pb et Ag peu sol. dans H^2O. La comb. benzoylée corresp. fond à 280° avec décomposit. Pour préparer l'*ac. cis-1-phényl-trans-2 : 3-triméthylène-dicarbonique* (F. 175°), on sépare Az de l'éth. phénylpyrazoline-dicarbonique par distillat. et on saponifie le prod. obtenu. Le dérivé *1-nitré* corresp. à l'ac. ci-dessus s'obt. au moyen de AzO^3H fumant; il crist. dans l'eau et a pour F. 245°, avec légère décomposit. Par réduct. de ce dernier au moyen de $FeSO^4 + AzH^4$, on a l'*ac. 1-aminophényltriméthylène-dicarbonique*, $AzH^2-C^6H^4.C^3H^3(COOH)^2$, qu'on purifie en passant par son sel de Cu. Il a F > 300°; son chlorhydrate fond à 198° avec décomp. — *B.*, 1903, 36, 3774-3782; 3/11. Lab. der. Landwirtschaftl. Hochsch. Berlin. (*G. Laloue.*)

Eduard Buchner et **J. Geronimus**, *Sur l'acide trans-phényltriméthylène-carbonique.* Au contraire de ce qui se passe avec les éth. d'ac. analogues, les carbures aromatiques à chaîne latérale non saturée entrent difficilem. en réact. avec les éth. diazoacétiques. Le *styrol*, $C^6H^5.CH:CH^2$, ne réagit qu'à temp. élevée, avec dégagem. de Az, pour donner naiss. à l'éth. phényltriméthylène-carbonique; encore le rendem. n'atteint-il que 33 °/₀ de la théorie. — Le *dibromure de styrol*, $C^6H^5.CHBr.CH^2Br$, est inattaqué par l'éth. diazoacétique, même si on chauffe le mélange pendant plusieurs jours. — Pour préparer l'*éth. éthylique de l'ac. trans-1-phényltriméthylène-2-carbonique*, on chauffe des quant. équimoléc. de styrol et d'éth. diazoacétique pendant 12 à 15h. en tube scellé, à la temp. du b.-m. bouillant, puis on fract. le produit dans le vide. Il crist. dans la ligroïne en aig. F. 39°, $Eb^{15} = 144-148°$. NaOH bouill. ou l'éthylate de Na additionné d'un peu d'eau le saponifient pour former l'*ac. trans-1-phényltriméthylène-2-carbonique*, $C^{10}H^{10}O^2$, qui crist. dans l'eau en aig. de F. 105°. Il est stable vis-à-vis de MnO^4K en sol. alcaline. L'*amide* corresp. est en paillettes, F. 187-188°. — *B.*, 1903, 36, 3782-3786; [3/11]. Lab. d. Landwirtsch. Hochschule. Berlin. (*G. Laloue.*)

M. Gomberg et **G.-T. Davis**, *Sur l'acétate de triphénylméthyle.* — *B.*, 1903, 36, 3924-3927; [9/11]. Ann Arbor, Mich., Septembre 1903. (*G. Laloue.*)

M. Gomberg, *Sur la possibilité de l'existence d'une classe de corps analogues au triphénylméthyle* (Communication provisoire). — *B.*, 1903, 36, 3927-3930; [9/11]. Ann Arbor, Mich., Sept. 1903. (*G. Laloue.*)

Paul Sabatier et **Alph. Mailhe**, *Réduction directe des dérivés hologénés aromatiques par le nickel divisé et l'hydrogène.* Des vapeurs de monochlorobenzène dirigées sur Ni réduit, maintenu vers 160°, se convertissent en présence de H en cyclohexane C^6H^{12}, sans production de cyclohexane monochloré. Cl reste fixé sur Ni dont l'activité hydrogénante disparaît; au bout de peu de temps, en effet, il ne dist. plus que du chlorobenzène qui reste inaltéré. En portant la t. à 270°, il y a dégag.



abondant de HCl, et dans le liq. condensé on trouve au moins 40 % de bzn. et du diphényle. La production de bzn peut être augmentée en allongeant la colonne de métal réduit et diminuant le débit. Les dérivés polychlorés de C^6H^6 donnent une réduction analogue progressive, au-dessus de 270°. Le métadichlorobenzène a donné : C^6H^6 et C^6H^5Cl, le chlorure de JULIN : un liquide renfermant des trichlorobenzènes, des benzènes trichlorés, du C^6H^5Cl et C^6H^6. La présence de résidus forméniques ou d'oxhydriles sur le noyau aromatique facilite la réduction; ainsi avec le monochlorotoluène, à 270°, on a du premier coup un liquide renfermant plus de 50 % de toluène. L'introduction des groupes amidés dans la mol. rend au contraire la réduction plus difficile. La réduction des dérivés bromés a lieu dans des conditions peu différentes, avec une facilité un peu moindre. En examinant quelques dérivés iodés, on a pu constater que la réduction par Ni et H est beaucoup plus difficile que pour les corps précédents; avec l'iodobenzène on n'a de réduction pratique, à 270°, qu'en alternant l'action du mél. de H et iodobenzène avec celle de H. — *C. r.*, 1904, 138, 245-249; [1/2*]. Toulouse, Fac. des sciences. (*A. Granger.*)

A.-M. Nastukof, *Réaction entre le benzène et l'aldéhyde formique.* Si à un mélange de 1 vol. de formaline (sol. aq. d'ald. formique à 40 %) avec 2 vol. de SO^4H^2 conc. on ajoute 2 vol. de benzène, on obtient une réact. qui devient énergique et qu'il faut modérer par refroid.; la masse délayée dans l'eau laisse déposer une poudre amorphe, jaune clair, infusible, insol. dans les solvants usuels, dans SO^4H^2 conc., dans le phénol. Après lavage à l'eau, à AzH^3, à l'alcool, à l'éther, elle a la comp. : C — 87,29 %; H — 6,78; S — 0,70; O — 5,23. Ce corps, que l'aut. appelle *phénylformol*, est très stable vis-à-vis des oxydants et des autres réactifs. Il paraît être un produit de condensation de l'aldéhyde formique et du diphénylméthane. Sa distillation sèche a donné la moitié de son poids d'un mélange d'huiles lourdes, dans lequel on a caractérisé le benzène, le toluène, le paraxylène, le diphénylméthane, le paraphényltolylméthane et l'anthracène. — Ж., 1903, 35, 824-831. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

Charles Lauth, *Sur l'oxydation de l'orthonitrotoluène.* On ajoute peu à peu 15 gr. $K^2Cr^2O^7$ en poudre à un mél. de 10 gr. o-nitrotoluène, 83 cc. H^2SO^4 et 17 cc. H^2O. On agite en maintenant la t. à 10°-15°. Après 24 h., on lave et dissout dans l'éther le résidu insol. Il s'est formé de l'aldéhyde en quantité minime, 6 à 8 %. En modifiant les rapports et en prenant : 50 gr. $K^2Cr^2O^7$, 200 cc. H^2SO^4 et 200 cc. H^2O, on obtient de l'ac. o-nitrobenzoïque (8 gr. pour les poids indiqués); c'est un mode rapide de préparation de ce corps. $HAzO^3$, au-dessous de 25° B., n'attaque pas le nitrotoluène à l'éb.; l'attaque n'a lieu qu'à une conc. supérieure en donnant l'ac. o-nitrobenzoïque. En dissolvant le nitrotoluène dans H^2SO^4 qui peut être étendu de 10 % H^2O et ajoutant $KAzO^3$ (10 cc. H^2SO^4, 5 cc. nitrotoluène et 9 gr. $KAzO^3$), on a, après chauffe à 100° pendant 1 h., le dinitro-1:2:4 pur, F. 71°. Le nitrotoluène, chauffé avec $HAzO^3$ en présence de corps réducteurs, donne de petites quantités d'aldéhyde. Le gaz provenant de l'action de $HAzO^3$ sur As^2O^3, dirigé dans du nitrotoluène chauffé à 150-200°, provoque la formation d'aldéhyde, surtout en présence de H^2O. En prolongeant l'action du gaz, l'aldéhyde disparaît et il se forme de l'ac. nitrobenzoïque. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 133-134; 5/2. (*A. Granger.*)

Louis Meunier, *Action de l'acide carbonique sur les solutions aqueuses d'aniline en présence des nitrites.* Mém. paru au *C. r.*; analysé *Rép.*, 1904, 4, 157. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 152-155; 20/2. (*A. Granger.*)

F. Sachs et **E. Sichel**, *Action de la lumière sur la dinitrobenzylidène-aniline.* 8 gr. de dinitrobenzylidène-aniline, dissous dans bzn., sont exposés en juillet pend. 4 semaines à la lumière solaire directe, dans un cylindre en verre scellé. Il se forme un ppté brun jaune insol., et du reste de la sol. on fait crist. un corps rouge orange, F. 180°,5, de comp. $C^9H^{11}O^3Az^4$, qui paraît être l'o-benzène-azo-p-nitrobenzanilide. — *B.*, 1903, 36, n° 17, 4373-77; 29/12, [14/12]. Berlin, I chem. Inst. der Univ. (*L.*)

O.-N. Witt et **S. Toeche-Mittler**, *Sur un procédé amélioré pour la préparation du chloranile.* Les aut. partent de la p-nitraniline, qui se trouve à l'état très pur dans le commerce. Traitée par le chlorate de K en solution chlorhydrique, elle se transforme en 1:2:6:4-dichloronitraniline sym., qui, par réduct., fournit la dichloro-p-phénylènediamine sym. Enfin, celle-ci, soumise à un nouveau trait. au chlorate et à HCl, donne le chloranile. Le rend. est de 85 % de la théorie. — *B.*, 1903, 36, n° 17, 4390-92; 29/12. Berlin, Techn.-chem. Lab. der k. techn. Hochschule. (*L.*)

P. Freundler, *Recherches sur les azoïques. Réduction des acétals et des acides nitrobenzoïques.* On a traité par la poudre de Zn, l'alcool et NaOH les 3 acétals et les ac. o- et p-nitrobenzoïques. On a eu, avec l'acétal o-nitré, l'azoïque accompagné d'un aldéhyde à fonction basique, d'ac. anthranilique et d'un composé $C^{14}H^8Az^2O^2$, obtenu déjà à partir de l'alcool o-nitrobenzylique. L'acétal o-azobenzoïque $(CH^3O)^2CH.C^6H^4Az : Az.C^6H^4.CH(OCH^3)^2$ fond à 144° et l'hydrazoïque à 115°. Avec l'acétal m-nitré, on n'a pas pu isoler de substances ac. ou basiques. L'acétal m-azobenzoïque fond à 86° et l'aldéhyde à 150°. En partant de l'acétal p-nitré, on a obtenu, outre l'azoïque, une résine orangée analogue à celle qui se forme par réduction de l'aldéhyde lui-même. Les produits ac. et basiques faisaient défaut. L'ac. o-nitrobenzoïque a donné un mél. d'ac. o-benzoïque et d'ac. anthranilique. Avec l'ac. p-nitrobenzoïque on s'est contenté de constater l'absence de quantités appréciables d'ac. p-aminé. Seuls les dérivés ortho donnent naissance à des quantités pondérables de dérivés aminés. — *C. r.*, 1904, 138, 289-291; [1/2*]. (*A. Granger.*)

P. Jacobson et **A. Hugershoff**, *Sur l'action du sulfure de carbone sur les combinaisons hydrazoïques* (IXe mémoire sur les produits de réduction des azodérivés). Les aut. montrent que les comb. hydrazoïques sont plus facilem. transformées par l'action de CS^2 que les comb. azoïques et

que, selon la nature de la comb. hydrazoïque (d'après les nombreux cas examinés), la réact. peut se rattacher à deux types, dont le premier peut être exprimé par l'équat. $R.AzH.AzH.R + CS^2 = R.AzH.CS.AzH.R + S$, c.-à-d. qu'il corresp. à la décomp. des composés hydrazoïques par les ac. Ce mode de réact. fut constaté chez tous les carbures hydrazoïques. Le second type, au contraire, est fourni par les éth. hydrazophénoliques de la série para, ainsi par exemple le *benzènehydrazophénétol* (I). Ces composés, qui sous l'act. des ac. sont transf. en orthosemidines (II), fournissent avec CS^2 des dérivés thiocarbonyliques de ces prod. de transformat. (III), dérivés qui peuvent être désignés comme *benzimidazols*.

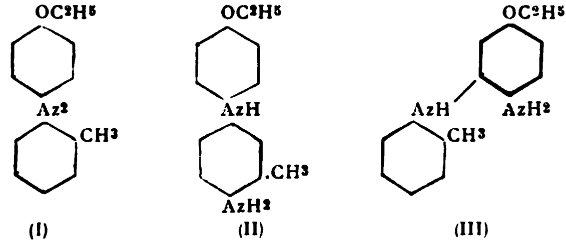
(I) OC^2H^5 — $C^6H^5.AzH.AzH$

(II) OC^2H^5 — $C^6H^5.AzH$ — AzH^2

(III) OC^2H^5 — $C^6H^5.Az$ — Az — $C.SH$

D'après ce 2me mode de réact. il y aurait réellem. transf. sous l'infl. de CS^2 ; ce mode semble se produire grâce à une tendance de format. du noyau imidazolique, qui est stable. Suit la partie expérimentale. — *B.*, 1903, 36, 3841-3857; [7/11]. Berlin. (*G. Laloue.*)

P. Jacobson, G. Franz et **K. Zaar**, *Sur la réduction acide de l'o-toluène-azophénétol et des bromobenzène-azophénétols.* C'est une revision des réact. décrites dans la 8me communicat. Les nouveaux essais de réduction de l'o-toluène-azophénétol (I) montrent qu'en plus de la *parasemidine* (II) déjà caractérisée (*A.*, 287, 163), il y a encore format. d'une orthosemidine (III).



Cependant, dans ces nouveaux essais aussi, c'est la parasemidine qui se forme en quantité beaucoup plus grande. Les aut. examinent ensuite la façon de se comporter des trois bromobenzène-azophénétols isomères de position pendant la réduction. Ils montrent que la présence de substituants négatifs énergiques dans le complexe du benzène-azophénétol n'exerce pas une action autre sur la marche de la réduction ou le genre de transposition que celle due à la présence des groupements indifférents tels que CH^3 ou OC^2H^5. — Pour la partie expérimentale nous renvoyons à l'original. — *B.*, 1903, 36, 3857-3872; [7/11], Berlin. (*G. Laloue.*)

Alcool, Eau-de-Vie, Vin, Vinaigre, Levure, Bière.

Eduard Buchner et **Jacob Meisenheimer**, *Les phénomènes chimiques pendant la fermentation alcoolique.* On ne possède pas encore de données expérimentales sur le mécanisme de la transformat. du sucre pendant la fermentation alcoolique. En employant des levures en activité, on a quelques fois signalé la formation d'acides. Les aut. sont arrivés à démontrer, dans la fermentat. sans cellules, la format. d'ac. acétique et d'ac. i-lactique. — Ce dernier a pu être isolé par épuisement à l'éth. des solutions fortement concentrées et acidulées, puis transformat. en sel de Pb et en sel de Zn. C'est toujours de l'ac. lactique ordin. et inactif qui a été produit. — Quant à l'ac. acétique, il a été isolé par distillat. au moyen d'un courant de vapeur, sans que les moûts aient été au préalable acidulés, car on voulait éviter la décomposition éventuelle des matières albuminoïdes. L'ac. acét. a été ensuite extrait à l'état d'acétate d'Ag ; il était généralement souillé par des traces d'ac. gras à pds moléc. élevé. — Les aut. pensent que la ferment. est due à la présence de deux enzymes, dont l'une transf. le sucre en ac. lactique, l'autre favorisant la décomposit. ultérieure en CO^2 et alcool. — La présence de ces deux enzymes, par suite leurs proportions respectives, dépend de l'état physiologique de la levure employée.

Pour la décomposit. du sucre en CO^2 + alcool, les aut. admettent la format. intermédiaire d'un ac. dioxy-γ-cétonique. — *B.*, 1904, 37, 417-418 ; [25/1.] Chem. Lab. Landwirtsch. Hochschule Berlin. (*G. Laloue.*)

F. Verbièse, *Les fermentations rationnelles en distillerie.* L'aut. répond à une note de Alliot, élève de Jacquemin, dans laquelle celui-ci annonce qu'il a découvert un procédé de fermentation industrielle basé sur l'acclimatation de la levure à certaines substances antiseptiques. Le principe de cette méthode a été donné par Effront dans ses brevets de 1888. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 612-615; Décembre. (*E. Sellier.*)

H. Alliot, *Les fermentations rationnelles en distillerie.* L'aut. répond à l'article précédent et déclare que sa méthode diffère de celle d'Effront en ce sens que l'antiseptique n'est employé que pour supprimer l'ébullition du moût nutritif destiné à la préparation des levains; dans les grandes cuves, la fermentation se fait sans antiseptiques. Effront acclimate la levure à des substances étran-

gères à la composition des moûts, tandis que l'école de Malzeville accoutume la levure aux principes toxiques issus de la mélasse elle-même. — *Bl. sucr. et dist.*, 1904, 21, 783-785 ; Janvier. (*E. Sellier.*)

L. Mathieu, *Troubles des vins mousseux.* On range sous la dénomination de troubles toutes les altérations de limpidité désignées sous des noms variés suivant les régions. Le bleuissement peut être causé par des microorganismes ou des substances amorphes non organisées. Des troubles peuvent être dus à des matières non organisées, minérales ou organiques ; parmi les premières, on a constaté des accidents dus à la pptation du SO^4Ca et à la présence de sulfures dans le verre. Parmi les matières organiques, les cristaux de tartre sont très fréquents ; on a, en un cas, affaire à de l'oxalate de calcium provenant d'une impureté de l'ac. citrique employé pour préparer la liqueur. Parmi les matières amorphes, on signale des pptés formés par les tanins sur les albuminoïdes, par la pption spontanée du tanin, par des coagulations ; celles-ci peuvent résulter de l'attaque du verre, ou de l'oxydation trop rapide ou de la formation d'aldéhyde formique. Les secousses brusques peuvent aussi provoquer des pptations par la coagulation de corps colloïdes en état instable. Enfin, les troubles des vins mousseux peuvent encore être causés par des mat. organisées mortes ou vivantes, notamment des levures ou des bactéries qui sécrètent des diastases coagulantes. Quand les vins sont gazéifiés, la composition de CO^2 peut aussi influencer leur tenue. — *Bl. sucr. et dist.*, 1904, 21, 854-872 ; Février. (*E. Sellier.*)

A. Fernbach, *A propos du brassage par sauts.* Art. de discussion avec WINDISCH. — *A. brasserie*, 1904, 7, 79-84 ; 25/2. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Fernbach, *Les nouvelles méthodes de fabrication de la bière.* — *A. brasserie*, 1904, 7, 97-102 ; 10/3. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Eckenstein, *L'azote dans le malt.* La teneur en Az ne peut dépasser un maximum, 12 %, fixé récemment à 11,5 et 11 %. Durant le maltage, il faut provoquer une cert. élimination de l'Az par les radicelles, et prod. sur la touraille la coagulation de l'excès des subst. alb. — *A. brasserie*, 1904, 7, 75-78 ; 25/2. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Explosifs, allumettes

W. Will, *Progrès réalisés dans l'industrie des matières explosives, depuis le développement de la Chimie organique.* Conférence faite le 28/11.03 devant la Soc. chimique de Berlin. A mesure que le domaine de la Chimie organique s'est agrandi, le nombre des substances à classer parmi les explosifs s'est lui-même accru considérablement. Jusqu'à la fin du XVIIIe siècle, la poudre noire seule était employée. Une révolution complète dans cette industrie des matières explosives s'est produite en 1846 par la découverte de la *nitrocellulose*, faite par SCHONBEIN, et par celle de la *nitroglycérine* faite par SOBRERO. Ces découvertes sont exposées avec détails par l'auteur, qui examine ensuite les applications qu'elles ont permises après de nombreux efforts faits en vue de diminuer les dangers pendant la préparation. Il est ensuite amené à parler des recherches d'Alfred NOBEL tendant à utiliser l'énergie de la nitroglycérine et de la découverte de la *dynamite* et de la *gélatine-dynamite*. — Peu après commença une série de recherches systématiques des comb. org. nitrées et l'on élabora des méthodes de mesures exactes de vitesses de combustions et des pressions qui s'exercent au moment de l'explosion. Les recherches de VIEILLE notamment amenèrent à la préparation de très nombreux cotons-poudres en usage aujourd'hui et parmi lesquels la *nitrocellulose gélatinée* et les *poudres à la nitroglycérine* sont les plus employées.

Enfin l'aut. termine en passant en revue la fabrication des *explosifs de sûreté*, employés surtout dans les mines de charbon, destinés qu'ils sont à éviter les explosions de grisou et dont la connaissance est à rattacher aux expériences que H. SPRENGEL avait entreprises en 1873. Ces derniers explosifs sont encore très perfectibles. — *B.*, 1904, 37, 268-298 ; [6/2.]. (*G. Laloue.*)

Emploi de l'aluminium pulvérisé comme explosif. Le métal a récemment été introduit dans la fabrication des explosifs, et un mélange d'Al en poudre et AzH^4AzO^3 est fabriqué sous le nom « Ammonal ». C'est un des explosifs de sûreté connus, et il n'est pas sujet aux explosions par choc ou frottement. Le fait que Al n'est pas attaqué par AzO^3H empêche l'explosion par décomposition spontanée. Le froid est sans action, ce qui évite les accidents produits par le dégel sur nitroglycérine gelée. Chose remarquable, l'humidité est sans action malgré l'affinité de AzH^4AzO^3 pour H^2O. L'explosion se produit par une capsule ordinaire à percussion. — *Elect. Chem. and Metallurgist*, 1903, 3, 87 ; Août. (*Laurent.*)

Pétavel, *Note sur le degré de combustion de la cordite.* L'aut. effectue ses recherches sous trois points de vue : effet du diamètre de la cordite, de la densité de charge et la forme de l'enveloppe. Les courbes d'élévation et de pression sont inscrites automatiquement. Il attire également l'attention sur les vibrations dangereuses qui sont produites quand la charge n'est pas uniformément répartie dans l'enveloppe. — *Ch. N.*, 1903, 88, 218 ; 30/10. (*Laurent.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

Dujardin, *Les contestations sur le degré alcoolique des vins et le degré alcoolique étalon.* — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 52-55 ; Février. (*G. Reverdy.*)

E. Pozzi-Escot, *Dosage de l'alcool par la méthode* NICLOUX *dans les solutions très diluées*, Critique de cette intéressante méthode qui, d'après l'auteur, comporte de graves causes d'erreur. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 126 ; Avril. (*G. Reverdy.*)

M. Spica, *Recherche de l'ac. salicylique dans les vins par le moyen d'une nouvelle réaction. Considérations sur la possibilité d'obtenir cette réaction avec quelques vins de la région de l'Etna* (II). La réaction déjà proposée par l'aut. pour déceler de très petites quantités d'ac. salicylique dans les vins, a été donnée par quelques vins de la région de l'Etna, qui ne contenaient pas d'ac. salicylique. D'après les expériences de l'aut., cette réaction est due aux substances tanniques et colorantes des vins en question, et peut être évitée en employant le sulfure de carbone au lieu de l'éther pour l'extraction; ou bien en traitant la laine colorée par une sol. alcaline et en fixant de nouveau la couleur sur la laine en sol. acide. — *G.*, 1903, 33, [II], 482-487; 20/1.04: [15/7.03]. Palerme, Station agraire. (*Rossi.*)

Villiers, Magnier de la Source, Rocques et **Fayolle**, *Sur la recherche de la saccharine dans les boissons alimentaires.* Art. paru dans la *R. G. C.*, 3/4.1904. — *A. Brasserie*, 1904, 7, 174-182 ; 25/4. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

6 H –

T.-E. Thorpe, *Dépendance mutuelle des criteriums physique et chimique dans l'analyse de la matière grasse contenue dans le beurre.* Voyez *Proc.*, 1904, 20, 12; 30/1. — *Soc.*, 1904, 85, 248-256; Février. Londres, Government Lab. (*Ed. Salles.*)

D.-J. Hissink, *Analyse des résidus alimentaires de mélasse au point de vue de la graisse et du sucre.* Le dosage de la graisse donne le maximum quand on emploie ou extrait après avoir attaqué la masse avec HCl. Les méth. d'extraction du sucre donnent des rés. incomplets; l'aut. préf. introduire la mat. dans un flac. jaugé et dose alors le sucre sur un v. dét. après défécation. — *Chemisch Weekblad,* 1904, 1, 377-383 ; 2/4. [Oct. 1903]. Rijkslandbomoproefstation Gœs. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H.-L. Visser, *Sur le dosage de la graisse dans le fromage et les substances alimentaires.* L'aut. compare la méth. d'extr. à l'éth., la méth. Bondzynski et la méth. Gerber. Les résultats sont en gén. concordants. HCl attaque la graisse d'une manière non appréciable, ce qui conduit l'aut. à donner la préférence à la méth. Bondzynski. Dans l'analyse des subst. alimentaires, tourteaux, par ex., un traitement préalable par HCl donne un résultat plus élevé en graisse; ce traitement n'attaque pas la graisse. — *Chemisch Weekblad,* 1904, 1, 424-431 ; 16/4, [5/3]. Hoorn, Rijks-Landbomoproefstation. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

B. Sjollema, *Sur le dosage de la graisse dans le fromage.* On peut facilement extraire quant. la graisse au moyen d'éther, quand on malaxe la mat. avec de l'alcool, sans dessécher après le malaxage; toute dessiccation, même dans le vide, est défavorable à l'extr. par l'éth. — *Chemisch Weekblad,* 1904, 1, 431-435 ; 16/4, [7/3]. Groningen, Rijkslandbomoproefstation. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Fleurent, *Relation existant entre la proportion de gluten du blé et celle des matières azotées.* De cette étude il résulte que la valeur d'un blé calculée d'après la teneur en matière azotée et celle de ce même blé calculée d'après la teneur en gluten sont deux nombres différents; il importe aujourd'hui, non pas de doser les matières azotées en bloc, mais de toujours faire le dosage du gluten qui mesure la valeur exacte des blés de mouture. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 88-90 ; Mars. (*G. Reverdy.*)

M. Malacarne, *Sur la recherche de la résine dans les matières grasses et particulièrement dans les savons.* L'aut. conseille la réaction de Liebermann, et donne des renseignements sur la manière de l'appliquer aux différents produits. — *L'Orosi*, 1903, 26, 148-154. Turin, Lab. chim. municipal. (*Rossi.*)

D. Vitali, *Encore sur la réaction de* Van Deen. Réponse à M. Tarugi, pour démontrer que la réaction de Van Deen peut servir à déceler les taches de sang dans les analyses chimico-légales. — *Boll. Chim. Farm.*, 1904, 43, 81-90 ; Février. Bologne, Lab. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

P. Micault, *Emploi de la méthode viscosimétrique pour contrôler la composition des liquides et spécialement du lait.* Avec l'appareil de l'aut., qui consiste en un réservoir de cuivre communiquant avec un tube de verre fin au moyen d'un robinet, il ne sera plus possible ni d'écrémer le lait, ni de le mouiller pour le ramener à la densité normale. En effet, la viscosité n'est pas la même pour le lait naturel que pour le lait écrémé et mouillé, même par d'habiles fraudeurs. Le premier met, en effet, 3'6 à s'écouler, tandis que le second ne met que 2'15. Il y a donc là un moyen rapide d'investigation. L'appareil peut servir pour déterminer la composition d'autres liquides. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 93; Mars. (*G. Reverdy.*)

G. Bertrand, *Emploi de la bombe calorimétrique pour la destruction des matières organiques et la recherche de traces d'arsenic.* Mém. déjà paru aux *C. r.* et au *Bl.* et analysé dans le *Rép.*, 1903. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 83-87 ; Mars. (*G. Reverdy.*)

A. Bujard. *Appareil pour prélever des échantillons d'eau destinés à l'analyse bactériologique et chimique.* — *Z. Untersuch. Nahrungs u. G. Mittel*, 1904, 7, 221-222 ; 15/2, [Janv.]. Chem. Laborat. Untersuchungsamt Stadt, Stuttgart. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Ossendovsky, *Sur l'extrait des fleurs d'Iris Kaempferi et son emploi comme indicateur sensible.* Les pétales de l'iris du Japon, plante très abondante dans la région de l'Oussouri, par ébull. avec l'eau, donnent une liq. violette extrêmement sensible aux acides et aux alcalis. Les acides miné-

raux énergiques lui donnent une couleur rouge semblable à celle des sol. alcalines de phtaléine du phénol; des acides organiques lui donnent une teinte rouge framboise. Les bases minérales la font passer au vert émeraude et, s'il y a excès de base, au jaune clair; les bases organiques lui donnent une couleur verte intense ne changeant pas par excès de base. — Cette liqueur peut être employée avantageusement dans les titrages. — Ж., 1903, 35, 845. Vladivostock, Lab. du chemin de fer de l'Oussouri. (*Corvisy.*)

A. Wohl, *Analyse complète des gaz au moyen de mesures de pressions.* (Voy. aussi *B.*, 36, 1412). On trouvera dans l'original des figures qui donneront une idée du nouvel appareil et permettront d'en connaître la manipulation. — *B.*, 1904, 37, 433-451 ; [28/1.]. I. Univ. Lab. Berlin. (*G. Laloue.*)

A. Wohl, *Sur le calcul des analyses par combustion des gaz.* L'aut. montre que la règle d'Avogadro peut très bien être employée pour le calcul de H, O, CO et CH^4, mais que cette loi, appliquée au calcul de CO^2, conduit à des résultats généralement trop élevés.— *B.*, 1904, 37, 429-433 ; [28/1.]. I. Univ. Lab. Berlin. (*G. Laloue.*)

C. Hoitsema, *Sur la précision en analyse volumétrique* (*fin*). L'erreur faite dans l'emploi de pipettes de 500cc. est de $1/10^5$, dans l'emploi de pipettes de 2000cc. de $2,5/10^6$. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 305-309; 5/3. [Janv.] Utrecht. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Deladrier, *Sur le dosage du fluor.* L'aut. compare les diff. méth. de dosage; les deux meilleures méth. sont celles qui reposent sur la transf. en fluorure de Li ou de Th. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 324-327; 12/3 [Janv.]. Bruxelles. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G. Pellini, *La détermination quantitative du tellure par électrolyse.* I. Mémoire déjà paru aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 312-315 (voyez *Rép.*, 1904, 4, 44-45). — *G.*, 1904, 34, [II], 128-133; 22/3 : [18/9/03]. (*Rossi.*)

L. Robin, *Recherche et dosage des nitrites dans les eaux.* Réclamation de priorité du procédé récemment exposé par Desfourneaux. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 96; Mars. (*G. Reverdy.*)

E. Sellier, *De l'action de la chaux sur certaines matières azotées des jus de betterave.* Andrlik a fait connaître un procédé de dosage de l'azote des composés ammoniacaux et des amides acides qui consiste à distiller en présence de chaux le jus de betterave clarifié. L'aut. fait remarquer que ce proc. doit conduire à un résultat sensiblement identique à celui que donne la méthode qu'il a indiquée pour doser l'azote ammonisable, mais que les conditions du mode opératoire de Andrlik ne sont pas très bien fixées. — *Bl. sucr. dist.*, 1904, 21, 760-762; Janvier. (*E. Sellier.*)

C. Russo, *Sur la détermination iodométrique de petites quantités d'anhydride arsénieux.* La méthode de l'aut. se fonde sur la réduction électrolytique de l'anhydride arsénieux en hydrogène arsénié ; celui-ci est recueilli dans une sol. 1/50 n. d'iode, qui le transforme en AsI^3. Les résultats sont satisfaisants seulement pour des quantités très petites d'arsenic. — *G.*, 1904, 34, [I], 195-200; 22/3. [26/11.03.]. Catane, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Turco, *Sur une méthode de dosage du potassium.* L'aut. a essayé d'établir les conditions dans lesquelles on doit opérer pour ppter et peser le potassium à l'état de nitrite double de cobalt et potassium. On traite la sol. conc. et acidifiée par l'ac. acétique, avec un excès de réactif, préparé suivant la formule de Van Leent, mais en employant de l'alcool à 80 %; on laisse déposer le ppté pendant 12h., on le lave par décantation avec de l'alcool à 80 %, on filtre, on sèche à 110° et on pèse. Le poids trouvé doit être multiplié par 0,149 pour calculer le potassium. Cette méthode donne de bons résultats en présence de Ca, Ba, Zn, Na, Mg, Fe, Li, Mn, Cr, Al, et est appliquable au nitrate de soude du commerce. — *Annuario della Soc. chim. di Milano*, 1904, 11, 27-34. Milan. (*Rossi.*)

A. Moulin, *Dosage colorimétrique du chrome.* On fait une solut. de 2gr. de diphénylcarbazide dans 100cc. d'alcool à 90° et 10cc. d'ac. acét. On dissout en chauffant au b.-m. et complète le vol. à 200cc. avec de l'alcool à 90°. D'autre part, on pèse 0gr.,5 de CrO^3 que l'on dissout dans un peu de H^2O et on porte le vol. à 1000cc.. On prélève 100cc. de cette solut., les porte à 1000cc. avec H^2O ; on a une solut. dont 1cc. représente 0gr.,000026 de Cr. On pèse alors 0,25 à 0,5 de l'échantillon à examiner suivant la teneur présumée en Cr, on dissout et transforme en chromate. On filtre et porte le vol. à 100 ou 200cc. après neutralisation par ac. acét. On verse dans les éprouvettes graduées 2cc. de solut. de diphénylcarbazide et on ajoute environ 70cc. de H^2O. On mesure alors dans ces éprouvettes 1/2, 1, 1 1/2, 2, etc. cc. de la sol. dosée et dans les éprouvettes correspondantes un nombre connu de cc. de solut. à doser. On complète les vol. à 100cc. et après avoir mélangé on abandonne au repos pendant 20'. On établit alors entre les deux séries l'égalité de teinte violette et en déduit la teneur en Cr. L'emploi du colorimètre Dubosq, simplifie cette dernière manipulation. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 295-296. (*A. Granger.*)

Hollard et **Bertiaux**, *Influence du gaz sur la séparation des métaux par électrolyse. Séparation du nickel et du zinc.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 102-104 ; 5/2. (*A. Granger.*)

A. Hollard, *Influence de la nature physique de l'anode sur la constitution du peroxyde de plomb électrolytique. Application à l'analyse.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 239-240: 5/3. (*A. Granger.*)

3-8

84

M.-E. Pozzi-Escot, *Réactions colorées de l'acide molybdique*. L'ac. molybdique, même en sol. très diluées (1/100.000 et plus), donne avec le tanin, l'ac. gallique, ou l'ac. pyrogallique, une coloration orangée tirant sur le rouge ou sur le jaune suivant que la sol. molybdique est ou n'est pas concentrée. Les extraits tannifères, sauf celui de campêche, donnent la réaction: la résorcine, l'hydroquinone, le gaïacol, la phloroglucine ne donnent rien. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 90; Mars. (*G. Reverdy.*)

Hans H. Pringsheim, *L'analyse des substances organiques au moyen du peroxyde de sodium*. Mém. déjà paru aux *B.*, et analysé dans le *Rép.*, 1904. — *Am.*, 1904, 31, n° 4, 386-395; Avril. (*E. Theulier.*)

C. Lenormand, *Dosage des matières organiques dans les eaux. Inconvénients de la filtration au papier avant l'analyse.* Une eau douce ou salée ne devra jamais être filtrée avant d'être analysée, car de la matière organique est abandonnée par le passage des eaux au travers des filtres. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 139-141; 5/2. (*A. Granger.*)

E. Pozzi-Escot, *Dosage de l'alcool par la méthode de* Nicloux *dans les solutions diluées.* Mém. déjà paru au *Bl.*, et analysé dans le *Rép.* — *Bl. sucr. et dist.*, 1904, 21, 872-876; Février. (*Ed. Sellier.*)

A. Jorissen, *Essai du benzonaphtol.* Aux méthodes déjà connues, l'aut. ajoute celle-ci: agiter 0gr.,20 du produit avec 2cc. d'ac. acétique, puis ajouter 1 à 2 gouttes d'AzO^3H à 63 %. Lorsqu'on opère avec le benzonaphtol, on a une color. bleue, tandis qu'il prend une color. jaune avec le β-naphtol ou avec un mélange contenant 1 % de ce produit. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 96; Mars. (*G. Reverdy.*)

J. Guglielmetti et **V. Copetti**, *Dosage de la glycérine dans le vin.* Les aut. extraient la glyc. par l'alc. abs. en présence de chaux vive et évitent ainsi l'emploi du mél. d'alc. et d'éth. — *R. intern. fals.*, 1904, 17, 15; Janv.-Fév. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Vournasos, *Recherche de l'acétone dans l'urine.* On filtre 10cc. de l'urine à examiner que l'on alcalinise avec 1cc. d'une solut. de NaOH à 10 %. Dans le filtrat on verse le réactif préparé de la manière suivante: dans 50gr. H^2O on dissout 0gr.,5 KI, puis 1gr. I et l'on ajoute 5gr. méthylamine. On porte à l'éb. et l'on constate, en présence d'acétone, l'odeur fétide de l'isonitrile. L'alcool, chlf. gênent la réact., aussi faut-il dans ce cas alcaliniser 50cc. et procéder à un fractionnement. C'est sur le distillat que l'on opère. L'aniline iodée peut être substituée dans le réactif à la méthylamine. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 137-139; 5/2. Athènes. (*A. Granger.*)

J. Winter, *La cryoscopie du lait et son application à la recherche du mouillage* (suite). L'aut., après avoir montré que l'indice cryoscopique reste toujours constant, voisin de 0,55, étudie les modif. qui peuvent se produire au cours de diverses manipul. Toute modif. du rapp. du p. de l'eau au p. des subst. diss., entraîne une modif. de l'abaiss. de la t. de congél. La stérilis. en vase clos n'altère pas la t. de congél., pas plus que la quant. des subst. en suspension. La quant. d'eau ajoutée frauduleusement se calc. par la form. suiv.: $V = \frac{0,55 - A}{0,55}$, V étant le vol., en général 1000cc., et A l'abaiss. obs. L'aut. montre les diff. de tourner la cryoscopie par mouillage au moyen de sol. isotoniques. — *R. intern. fals.*, 1904, 17, 10-15; Janv.-Fév. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Pierre, *Détermination indirecte de la matière grasse dans le lait.* L'aut. emploie avec toute satisfaction la formule $100\,d = 100 - \left(\frac{E-B}{1,6} + \frac{B}{0,93}\right) + E$, qui devient $B = 0,84\,E - 222\,(d-1)$ après simplification, et dans laquelle B représente le poids du beurre %, *d* la densité du lait à 15°, E l'extrait sec %; 1,6 est la densité de l'extrait dégraissé, et 0,93 celle du beurre. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 92; Mars. (*G. Reverdy.*)

A. Juckenack et **R. Posternack**, *Contribution à l'analyse et à l'appréciation des graisses alimentaires.* Les aut. ont fait un grand nombre de dét. concernant les mélanges de graisses aliment., notamment de beurre et de margarine, de beurre et de saindoux, de saindoux et de beurre de coco; les valeurs trouvées sont touj. très rapprochées des valeurs calculées pour les mél. en prop. connues. Le p. mol. moyen des ac. gras non volatils insol. dans l'eau est dét. par la formule $M = \frac{P.100}{K}$ (M = p. mol., P = p. des ac. employés, K = cc. KOH normal); pour les ac. volatils sol. dans l'eau, la formule est: $M = \frac{(a-K.b)10.1000}{b}$ (M = p. mol. moyen, *a* = p. des sels de ces ac. gras, *b* = cc. KOH 1/10 normal, *k* = p. à retrancher, pour chaque cc. de KOH 1/10 norm., du p. des sels des ac. gras). Ces p. mol. moyens permettent de dét. facilement la prés. et la quant. de beurre de coco, attendu que la plupart des graisses donnent au moins 259,5 pour les ac. non volatils non sol. et au maximum 98,30 pour les ac. volatils sol., tandis que les divers beurres de coco du commerce donnent au plus 210,38 pour les ac. non volatils non sol. et au moins 132,8 pour les ac. volatils sol. Les aut. donnent ensuite de nombreux résultats anal. en tenant compte des données ci-dessus et du point de fusion de l'acétate de phytostérine. — *Z. Untersuch. Nahrungs u. G. Mittel*, 1904, 7, 193-214; 13/2. Staatl. Anst. zur Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel sowie Gebrauchsg. für Landespolizeibezirk Berlin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Polenske, *Une nouvelle méthode de dosage du beurre de coco dans le beurre.* L'aut. décrit une méth. qui consiste à dét. l'indice des ac. volatils insol. dans l'eau à côté de l'indice des ac. volatils sol. dans l'eau (indice Reichert-Meissl). De nombreux tableaux montrent les avantages du proc. qui n'est autre que celui décrit antérieurement par J. Wauters, en Belgique. — *Z. Untersuch. Nahrungs u. G. Mittel*, 1904, 7, 272-280 ; 1/3. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

De l'unification internationale des méthodes d'analyse des denrées alimentaires. Institution d'une Commission spéciale par le 5e Congrès international de Chimie appliquée ; documents, notes et renseignements divers. Conventions intern. concernant les denrées suiv. : lait, beurre, corps gras, farines, amidons et fécules, sucres, boissons alcooliques distillées, eaux alimentaires, méthodes gén., instruments et app. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), 1904, 13-28. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

M. Allen, *Extrait des méthodes provisoires pour l'analyse des matières alimentaires adoptées officiellement aux Etats-Unis par l'Association of official agricultural Chemists (suite). Recherche et dosage des antiseptiques dans les matières alimentaires.* Aldéh. formique, ac. sulfureux, ac. salicylique, ac. benzoïque, ac. borique. — *R. intern. fals.*, 1904, 17, 16-19 ; Janv.-Fév. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE AGRICOLE

E. Demoussy, *Influence sur la végétation de l'acide carbonique.* La croissance des végétaux sous châssis n'est pas seulement due à la t. élevée que le fumier entretient par sa fermentation, mais doit être attribuée en outre à CO^2 dégagé par ce fumier. Les expériences de l'aut. l'amènent à constater qu'il suffit de donner la même composition à l'atmosphère qui entoure les plantes pour obtenir les mêmes récoltes ; une terre stérile a été aussi favorable que la même terre non stérilisée lorsqu'une égale quantité de terre normale placée dans la cloche a dégagé CO^2 que le sol stérile ne pouvait pas fournir. Il est probable qu'en plein air les plantes de faible hauteur profitent du CO^2 dégagé par le sol. — *C. r.*, 1904, 138, 291-293 ; [1/2*]. (*A. Granger.*)

G. André, *Sur le développement des plantes grasses annuelles ; étude de l'azote et des matières ternaires.* Les plantes grasses renferment des azotates à tous moments de leur végétation. Le rapport de l'Az nitrique à l'Az organique présente un maximum au début de la végétation, puis décroît. Il se relève à la fin de la végétation quand les azotates, n'étant plus utilisés pour la synthèse des albuminoïdes, s'accumulent de nouveau en nature dans le végétal. La transformation des hydrates de carbone solubles en hydrates insol. saccharifiables par les ac. étendus, ainsi que la transformation de ces derniers en cellulose, est lente. — *C. r.*, 1904, 138, 639-642 ; [7/3*]. (*A. Granger.*)

M. Berthelot, *Recherches sur les échanges gazeux entre l'atmosphère et les plantes séparées de leurs racines et maintenues dans l'obscurité.* La transformation des principes immédiats végétaux, accomplie en dehors de la lumière, se rapproche de celle des principes immédiats animaux. Il y a dans les deux cas production de chaleur, absorption d'O, combustion de C se transformant en CO^2, enfin absence de dégagement d'Az libre, mais une transformation des principes azotés. On peut faire ressortir que le fourrage aurait fourni la même quantité de chaleur, c'est-à-dire d'énergie, en vertu de réact. similaires, soit qu'il eût été transformé directement dans les conditions ci-dessus exprimées, soit qu'il eût été consommé pour la nutrition d'un herbivore. — *C. r.*, 1904, 138, 602-607 ; [7/3*]. Paris, Collège de France. (*A. Granger.*)

Eug. Charabot et **Alex. Hébert**, *Recherches sur l'évolution des composés terpéniques dans les végétaux.* Les aut. ont fait dans divers périodiques, *C. r.* et *Bl.*, diverses communications. Le mém. ci-dessus donne un coup d'œil d'ensemble de la question, en même temps qu'il en détaille certains points. Les conclusions importantes qui découlent des observations ont été reproduites au *Rép.*, voyez 1903, 3, 190, 336 et 1904, 4, 22, 93. — *A. ch.*, 1904, [8], 1, 362-432 ; Mars. (*A. Granger.*)

Eug. Charabot et **Alex. Hébert**, *Formation des composés terpéniques dans les organes chlorophylliens.* Ce sont les organes verts qui constituent le siège important de la formation des composés terpéniques. L'élimination des inflorescences amène un accroissement manifeste de la tige et, en ce qui concerne l'essence, une augmentation aussi bien de sa proportion centésimale que de son poids absolu dans les parties vertes. L'essence demeure dans les parties vertes. — *C. r.*, 1904, 138, 380-381 ; [8/2*]. (*A. Granger.*)

Eug. Charabot et **G. Laloue**, *Production et distribution de quelques substances organiques chez le mandarinier.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, 1903 ; analysé *Rép.*, 1904, 4, 93. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 195-206 ; 20/2. (*A. Granger.*)

Bouilhac et **Giustiniani**, *Sur des cultures de diverses plantes supérieures en présence d'un mél. d'algues et de bactéries.* Les expériences ont porté sur des algues d'eau douce (*Nostoc* punctiforme et *Anabæna*) ensemencées sur de la moutarde, du maïs, du cresson alénois, du sarrasin. On peut en conclure que diverses plantes supérieures non légumineuses peuvent profiter de l'Az aérien fixé par certains organismes inférieurs tels que les algues et les bactéries. — *C. r.*, 1904, 138, 293-296 ; [1/2*]. (*A. Granger.*)

A.-J.-J. Vandevelde, *Sur la toxicité des chlorates et des perchlorates.* Cette toxicité a été déterm. par germination, par plasmolyse et par fermentation. Le pouvoir toxique semble très variable d'après le matériel utilisé. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 410-413 ; 9/4. [20/2.]. Gand. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Lepoutre, *Contribution à l'étude de l'influence de la mulsion sur la composition du lait.* La mulsion exerce une action notable sur la quant. de graisse; les nerfs sécrétoires exercent une action sur l'élaboration du lait, indépendamment de celle qui résulte de la circulation. — *Bl. agriculture* (Bruxelles), 1904, 20, 91-117; [Mars 1903]. Lab. d'hyg. et de zootechnie de l'Inst. agric. de l'Etat à Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. de Mestral, *Essais comparatifs de quatre procédés de traite faits à la Station laitière de l'Etat.* On ne peut reconnaître de supériorité abs., au point de vue du rendement à aucun des proc. expérimentés: usuel, des traites supplémentaires, Suisse, Hegelund; le proc. usuel est cep. inf., surtout pratiqué en ordre latéral. Leur valeur princ. est le résult. de leur adaptation convenable aux circ. et de la façon dont ils sont appliqués. — *Bl. agriculture* (Bruxelles), 1904, 20, 118-124. Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

62 ?

CHIMIE PHARMACOLOGIQUE ET PHARMACEUTIQUE

A. Ammelburg, *Sur l'anesthésine.* L'anesthésine est l'éther éthylique de l'ac. paramidobenzoïque, $C^6H^4.COOH$ (1). AzH^2(4). Elle se prépare en éthérifiant l'ac. nitrobenzoïque, puis réduisant par le zinc et HCl. Poudre crist., blanche, fondant à 90°-91°. Difficil. sol. dans l'eau, même à chaud, elle se dissout avec facilité dans les solvants organiques. Chauffée en présence d'alcalis caustiques ou carbonatés, l'anesthésine se dédouble en ac. p-amidobenzoïque et alcool. Ce produit peut être identifié à l'aide de la diazoréaction; 0gr,10 d'anesthésine dissous dans 100cc. d'eau sont additionnés d'un peu d'HCl et de nitrite de sodium. Ajoutant à cette dissolution une petite quantité d'un soluté alcalin de naphtol-β, il se développe une color. rouge cerise, qui passe à l'orange par HCl. L'anesthésine possède les propriétés physiologiques de l'orthoforme, éther méthylique du paraamidooxybenzoïque; elle se distingue de ce dernier par son insolubilité dans une sol. de soude. — *Ber. d. Deut. Pharm. Gesells.*, 1904, 20-23; [Janvier]. (*H. Leroux.*)

H. Reinhardt, *Sur l'hétol.* L'hétol est le sel de sodium de l'ac. cinnamique; poudre crist., blanche, inaltérable à la lumière et à l'air, mais brunissant sous l'action de la chaleur dès 115°. Sol. dans l'eau froide (1 pour 20), dans l'eau tiède (1 pour 5). Les sol. aq. possèdent une réaction alcaline à la phénolphtaléine. L'eau en excès le dissocie en produisant le sel acide $C^9H^7O^2Na$, $C^9H^8O^2$. Les sels de calcium pptent ces sol. aq., de même que les sels ferriques. L'hétol peut être facilement identifié: 1° par le point de fusion de l'ac. cinnamique qui en provient; 2° par l'oxydation à l'aide du permanganate de potassium, qui produit de l'ac. benzoïque; 3° par formation de sel de calcium insoluble; 4° par pptation par le perchlorure de fer. — *Ber. d. Deut. Pharm. Gesells.*, 1904, 80-86; [Février]. (*H. Leroux.*)

P. Cesaris, *Euquinine et acide salicylique.* Ces deux substances forment un composé qui cristallise en tables rectangulaires, sans saveur, sol. dans l'eau chaude, dans l'alcool et le chlf., presque insol. dans l'eau froide, F. 195-197°. — *Boll. Chim. Farm.*, 1904, 43, 11-12; Janvier. Lodi. (*Rossi.*)

P. Lami, *Manière de se comporter des savons alcalins en solution aqueuse, leur compatibilite avec les médicaments et leur action.* Considérations sur l'ionisation des savons alcalins en sol. aqueuse, et sur l'action des savons médicaux. — *Boll. Chim. Farm.*, 1904, 43, 49-54; Janvier. Forli. (*Rossi.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

E. Pozzi-Escot, *Aperçus sur la nature chimique des diastases.* L'aut. esquisse un historique rapide de la nature des diastases. Il emprunte la théorie de O. Lœw et conclut que les diastases sont des substances labiles, qui peuvent être issues d'un même type, mais diffèrent entre elles par les positions occupées par leurs atomes. Par suite de leur labilité, les diastases sont dans un équilibre atomique instable; certains atomes peuvent osciller continuellement, sollicités qu'ils sont par des affinités voisines et produisent de ce fait certaines transformations chimiques du milieu. La chaleur augmente jusqu'à un certain degré cette activité, car les corps labiles sont capables de transformer l'énergie calorique en énergie chimique. Mais l'élévation de la température transforme l'état labile en état stable qui correspond à la mort de la diastase. — *Bl. sucr. et dist.*, 1904, 21, 769-783; Janvier. (*E. Sellier.*)

J.-E. Abelous et **J. Aloy**, *Sur l'existence d'une diastase oxydo-réductrice chez les végétaux.* Cette diastase existe dans le règne végétal comme dans le règne animal. Il existe également chez les végétaux des oxydases du type laccase, supprimant l'activité du ferment oxydo-réducteur. En ajoutant une combinaison oxygénée dissociable par le ferment comme $KClO^3$, l'activité oxydante se manifeste nettement. — *C. r.*, 1904, 138, 382-384; [8/2*]. (*A. Granger.*)

E. Pozzi-Escot, *Sur l'existence simultanée dans les cellules vivantes de diastases oxydantes et réductrices.* L'aut. s'attache à démontrer qu'il a indiqué ainsi que J. de Rey-Pailhade, et cela avant Abelous et Aloy, l'existence de diastases réductrices et oxydantes dont la propriété caractéristique est de réduire ou d'hydrogéner certains corps d'une part et de les oxyder ensuite. — *Bl. sucr. et dist.*, 1903, 21, 615-618; Décembre, et *C. r.*, 1904, 138, 511; [22/2]. (*E. Sellier.*)

A. Scala, *Sur la constitution chimique probable de la diastase de la présure.* L'aut. parvient aux conclusions suivantes: 1° L'ac. phosphorique n'est pas combiné à la diastase de la présure sous forme d'éther, mais il forme des sels avec les groupes aminiques. 2° Le composé mercurique de la

diastase est un produit de substitution du mercure à l'hydrogène des groupes aminiques. 3° La diastase est une albumose, qui s'oxyde facilement en perdant les groupes aminiques, auxquels sont dues les propriétés de la présure. En présence d'acides, l'oxydation de la diastase est moins facile. — *Staz. Sperim. Agrarie*, 1903, 36, 941-974. Rome, Inst. d'hygiène de l'Univ. (*Rossi.*)

S. Fokine, *Plantes dont les graines contiennent un ferment décomposant les graisses en glycérine et acides gras.* L'aut. a trouvé dans les graines des plantes suivantes un ferment hydrolysant les graisses en glycérine et acides gras: euphorbe, brunelle (*brunella vulgaris*), cynaglosse, ancolie (*aquilegia vulgaris*), aconit tue-loup (*aconitum lycoctonum*), et chélidoine (*chelidonium majus*). La chélidoine est de beaucoup la plus active; 27 p. de ses graines triturées et ajoutées à 100 p. d'huile de grand soleil mettent en liberté 94, 5 % des acides gras. — Ж., 1903, 35, 831-835. Fofanovo, Gouv. de Toula. (*Corvisy.*)

Henri Pottevin, *Synthèse biochimique de l'oléine et de quelques éthers.* La mise en œuvre des diastases du pancréas constitue un procédé d'éthérification qui, dans quelques cas, n'est pas inférieur aux procédés chimiques pour le taux élevé des rendements et la facilité d'exécution. Avec l'alcool amylique, l'éthérification est le plus rapide par rapport aux alcools méthylique et éthylique; on obtient l'oléate d'amyle en faisant agir à 36° un mél. équimoléculaire d'alcool amylique et d'ac. oléique avec 18gr. de tissu pancréatique par 100gr. de liquide. — *C. r.*, 1904, 138, 378-380; [8/2*]. (*A. Granger.*)

V. Henri et **A. Mayer**, *Action des radiations sur les ferments solubles.* Les aut. étudient l'action des radiations du radium sur l'invertine, l'émulsine, le lab.-ferment, la trypsine, soit en faisant agir les radiations sur des sol. de ferments, puis essayant l'activité, soit en faisant agir ces mêmes radiations sur le ferment et la substance à transformer mis en présence. L'activité des ferments diminue progressivement et s'abolit totalement après un temps très long. — *C. r. Soc. Biol.*, 1904, 230-32; 19/2. (*A. Leroux.*)

I. Aparine, *Sur l'acide de la canneberge.* STOLLÉ avait cru démontrer que l'acide contenu dans les baies de canneberge était de l'ac. glyoxylique; autrefois SCHEELE avait cité la canneberge comme contenant de l'ac. citrique. L'aut. a étudié avec soin les baies mûres de ce végétal et il a trouvé qu'elles ne contenaient aucun autre acide que l'acide citrique (1,90 à 2,20 o/o). — Ж., 1903, 35, 811. Saint-Pétersbourg, Lab. de pharm. de l'Académie de médecine militaire. (*Corvisy.*)

G. Astolfoni, *Recherches pharmacologiques et microchimiques sur le rhizome de l'hydrastis canadensis.* D'après les recherches de l'aut. dans le rhizome de l'*hydrastis canadensis* l'hydrastine est localisée surtout dans les faisceaux ligneux et dans la zone corticale, et on le peut déceler par ses réactions caractéristiques dans la poudre ou dans la section du rhizome desséché. — *Boll. Chim. Farm.*, 1904, 43, 117-122; Février. (*Rossi.*)

J.-H. Castle et **Elias Elvove**, *Oxydation et réduction dans l'organisme animal et l'action toxique des substances réductrices et oxydantes puissantes.* L'un des aut. pensa que les changements connus sous le nom de nitrification et de dénitrification pouvaient être amenés non seulement par certains micro-organismes, mais aussi par d'autres formes de la vie telles que les plantes et les animaux. Partant de cette idée, des expériences ont été faites, encore incomplètes; celles-ci portent sur les procédés d'oxydation et de réduction dans l'organisme animal. Tout d'abord, les aut. étudièrent l'action et la transformation des hyponitrites, des nitrites et des nitrates dans le corps des animaux, lapins et chats. Les lapins nourris avec de l'avoine bouillie ont une urine qui ne présente ni la réaction des nitrites, ni celle des nitrates; c'est donc le régime employé pendant et avant l'expérimentation. La diphénylamine fut employée à la recherche des nitrates et l'ac. sulfanilique de GRIESS à celle des nitrites. Les exp. ont été faites par des injections sous-cutanées. Avec l'hyponitrite de sodium on ne retrouve ni nitrite ni nitrate dans l'urine; avec l'ac. hyponitreux l'urine contient des nitrates, mais pas de nitrite; l'ac. nitreux donne dans l'urine des nitrates et une trace de nitrite; le nitrite de sodium donne des nitrates et des nitrites; l'ac. nitrique donne de l'urine alcaline renfermant des nitrates et un peu de nitrites; le nitrate de potassium donne une urine acide contenant des nitrates, mais pas de nitrites. D'après ces expériences, l'ac. hyponitreux est oxydé à l'état d'ac. nitrique dans l'organisme animal. Le fait que l'hyponitrite de sodium échappe à l'oxydation peut être expliqué par sa rapide décomposition en sol. aq., en soude et oxyde nitreux. De la conduite générale des phénomènes d'oxydation et de réduction dans l'organisme animal, il résulte que les procédés d'oxydation et de réduction tendent à produire et à maintenir un état d'équilibre chimique. Les auteurs terminent ce travail par quelques expériences avec le chlorhydrate d'hydroxylamine. — *Am.*, 1904, 31, n° 3, 195-207; Mars. (*E. Theulier.*)

R. Lepine et **Boulud**, *Sur la formation d'acide glycuronique dans le sang.* C'est à la présence de conjugaisons de cet ac. que les aut. attribuent le pouvoir lévogyre de certains extraits de sang pur des veines sus-hépatiques. *In vitro*, à divers t., même à la glacière, il peut se former de l'ac. glycuronique réducteur, soit avant, soit après le chauffage. — *C. r.*, 1904, 138, 610-614; [7/3*]. (*A. Granger.*)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

J.-W. Brühl, *Sur un nouvel agitateur mécanique.* L'aut. en construisant son appareil avait pour but d'empêcher les conglomérations des poudres de Zn, Na ou Mg dans les synthèses organo-métalliques. Cet appareil permet de mélanger les différents réactifs pendant l'ébullition, même en solut. dans des liquides bouillant très haut; de plus, en cours d'opération, l'on peut ajouter par petites portions différents réactifs. La marche de toutes les opérations peut être facilem. suivie puisque tout l'appareil est en verre. L'appareil une fois réglé peut fonctionner nuit et jour sans surveillance. Les figures qu'on trouvera reproduites dans le mémoire original sont assez claires pour faire comprendre la marche. L'aut. a confié la construction de son appareil à C. DESAGA, de Heidelberg. — *B.*, 1904, 37, 918-924; [19/2]. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

G. Walther, *Modification du nouvel appareil ébullioscopique de* BECKMANN *pour chauffage avec un courant de vapeur.* — *B.*, 1904, 37, 78-82; 23/1. Bâle, Lab. de l'Univ. (*L.*)

F. Krafft, *Sur la production du vide sans pompe puissante ou air liquide.* Le procédé de l'aut. repose sur les opér. suiv.: Dans un app. rendu complèt. étanche par des robinets ou des bouchons graissés, on fait le vide aussi bien que possible avec une trompe à eau. Puis, pour déplacer l'air qui reste ou adhère aux parois, on le remplit jusqu'à 4 fois avec CO^2 et on fait chaque fois le vide avec la trompe jusqu'à 15-20mm. On peut alors éloigner CO^2 presque exempt d'air qui reste au moyen d'une lessive de potasse à 50 %, et condenser la vap. d'eau au moyen d'un mél. de glace pilée et sel marin ou, plus rapid., de CO^2 solide. On obt. ainsi, dans des app. petits ou grands, le vide cathodique, qu'on peut conserver pend. des heures et même des jours entiers. — *B.*, 1904, 37, n° 1, 95-100; 23/1. Heidelberg. (*L.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

G. Bredig et **M. Fortner**, *Sur la catalyse au palladium de l'eau oxygénée.* Les aut. montrent que, même en quantité infiniment petite, le Pd active beaucoup la décomposition de H^2O^2. Cette activation est encore plus grande avec Pd traité au préalable par H^2. Le CO et surtout I au contraire rendent l'action de Pd moins énergique. Un tableau, qu'on pourra consulter sur l'original, rend compte des diverses vitesses de décomposition. Le bichlorure de Hg paralyse aussi partiellem. l'action de Pd, mais moins qu'avec Pt. — *B.*, 1904, 37, 798-810; [1/2]. Chem. Lab. der Univ. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

G. Chesneau, *Sur la diminution apparente d'énergie d'un acide faible en présence d'un sel neutre de cet acide.* C'est la production de sulfure alcalin par action de H^2S sur l'acétate de Na, même en présence d'ac. acét. libre, qui est la cause de l'affaiblissement apparent de celui-ci et de la pptation plus ou moins complète des acétates métalliques, qui ne ppteraient pas en présence de l'ac. acétique, pris à la même concentration. — *C. r.*, 1904, 138, 968-970; [18/4*]. (*A. Granger.*)

W.-P. Jorissen, *Sur l'activation de l'oxygène et l'hypothèse des électrons.* L'aut. rappelle la prem. constatation de SCHÖNBEIN, puis les travaux de TRAUBE, enfin le travail de VAN'T HOFF sur l'oxydation lente du P. Plusieurs subst., au cours de leur oxydation, donnent de la vap. d'eau par la prod. d'électrons. L'ozone déc. par KI produit un nuage; le phosphore qui s'oxyde, placé dans le vide où l'on lance un jet de vapeur, produit aussi un nuage caract. La condensation du jet de vapeur se produit aussi par les rayons du radium. Les électrons produits dans l'oxyd. du P produisent des impressions sur la plaque photogr. enveloppée à l'abri de la lumière dans du papier et couverte d'une mince feuille d'or ou d'argent. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 337-342; 19/3, [7/3]. Helder. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F.-A.-H. Schreinemakers, *Sur les équilibres ternaires.* Art. d'explications théoriques destiné à faire comprendre l'exposé d'art. à suivre. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 329-337; 19/3; [Fév.] Leiden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Harry C. Jones et **Frédéric H. Getman**, *Sur la nature des solutions concentrées d'électrolytes-hydrates en solution.* Les aut. se résument ainsi: 1° Sur 49 électrolytes qui ont été étudiés, 39 montrent un minimum dans la courbe du point de congélation. La plupart des composés, qu'ils

1. Les extraits paraissant dans le *Répertoire* étant sans exception rédigés spécialement à son usage, leur reproduction *même avec indication de source*, est interdite.



montrent ou non un tel minimum, donnent un abaissement trop grand du point de congélation de l'eau en sol. conc. d'après le calcul de leur dissociation, excepté quelques sulfates qui ont dû se polymériser dans de telles sol. ;

2° Les courbes du point d'ébull. montrent aussi un minimum, mais à une plus grande conc. que dans les courbes corresp. du point de congél. ;

3° Les courbes de conductibilité et les courbes de réfraction ne montrent pas de minimum, pas même dans les régions où se trouvent les points de congél. et d'ébull. minimum ;

4° La théorie qui a été avancée est que, dans des sol. aussi conc., la substance dissoute se combine avec le solvant, pour former des hydrates. Ceux-ci existent en sol. conc. en même temps qu'un nombre relativement petit d'ions résultant de la dissoc. électrolytique du sel ;

5° Il était indiqué que, si de tels hydrates existent en sol., les substances qui crist. de telles sol. avec la plus grande quantité d'eau de crist. seraient les substances qui devraient former les hydrates les plus complexes en de telles sol. ;

6° Une étude de cette relation fut faite en comparant ces substances avec celles que l'on pensait pouvoir se former. Sur 38 substances examinées, qui ont de l'eau de crist., il n'y a eu qu'une exception et encore elle n'est pas bien nette ;

7° Il a été montré, en outre, que le fait que le point d'ébull. minimum arrive à une plus grande conc. que le point de congél. minimum est fortement en faveur de la théorie des aut. Les hydrates en sol. seraient moins stables aux hautes t. et c'est pourquoi une conc. plus élevée serait nécessaire à leur production ;

8° Sur les 49 substances étudiées, celles qui crist. sans eau de cristall. donnent relativement de petits abaissements du point de congél. en sol. conc., mais elles donnent en même temps un abaissement qui est trop grand comparé à celui obtenu par le calcul de la dissociation. Ces substances, comme celles qui crist. avec de l'eau de cristall., forment des hydrates en sol. conc., mais les hydrates contiennent bcp moins d'eau ;

9° Une courbe du point de congélation fut alors étudiée avec soin et l'exacte signification du minimum montra que c'est la conc. à laquelle la diminution de dissoc. est juste contre-balancée par la formation croissante des hydrates avec l'accroissement de conc. ;

10° La composition des hydrates fut alors calculée dans les cas où des données suffisantes ont déjà été obtenues et on trouva que les hydrates décroissent régulièrement en complexité avec la dilution, disparaissant entièrement à une dilution plus grande que celle à laquelle se trouve le minimum du point de congél. La régularité des courbes obtenues est surprenante ;

11° On a la certitude que ce sont les molécules et non pas les ions qui forment les hydrates en sol. conc.

La critique que l'on fait aux théories modernes sur les sol., c'est qu'elles ne s'appliquent qu'aux sol. étendues. L'explication de cette anomalie peut être donnée. En sol. conc., une partie du solvant est combinée à la substance dissoute, et de telles sol. sont plus conc. qu'elles ne paraissent d'après la quantité de substances dissoutes. De cette façon, on arrivera probablement à montrer que la loi des gaz s'applique aussi bien aux sol. étendues et conc. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 4, 303-359 ; Avril. (*E. Theulier.*)

E. Groschuff, *Etudes sur la solubilité des sels.* XII. *Sur le formiate d'ammonium acide.* En dissolvant le formiate d'Am neutre, F. 116°, dans une quant. équimoléc. d'ac. formique anhydre et en refroid. dans la glace, il se dépose une masse blanche solide de biformiate d'ammonium $HCO^2AzH^4.HCO^2H$; il se décomp. à 23° en donnant un mél. de sel neutre et de sol. formique de celui-ci. Il se dissout sans décomp. dans l'eau glacée, commence à se décomp. vers 9-10° et l'est complèt. à 23°. Le F. du formiate d'Am neutre, la t. de transform. du formiate acide, et la t. où l'eau commence à le décomp. sont beaucoup plus bas que pour les formiates corresp. de K. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4351-57 ; 29/12, [10/12]. Charlottenburg, Physik.-techn. Reichsanstalt. (*L.*)

H. Grossmann et **H. Pötter**, *Influence de la température sur le pouvoir rotatoire spécifique des combinaisons fortement actives au point de vue optique* (I). Au cours de recherches relatives à l'influence de la t. sur les combin. à fort pouv. rot. conten. les radic. molybdényle et tungstyle, les aut. ont constaté un fait remarquable : Avec le bimalate d'ammonium-molybdényle $MoO^2(C^4H^4O^5.AzH^4)^2$, la rot. spécif. s'élève avec la t. jusqu'à un maximum pour s'abaisser ensuite aux t. plus élevées. Ce maximum a lieu à 35° pour toutes les dil. ; à cette t., la rot. spécif. ne diminue d'ailleurs que très peu avec la dil. Ce phénomène paraît général chez les molybdénomalates, car on l'a observé aussi avec le sel de Na, pour lequel le maximum se trouve aux environs de 50°. Le molybdénotartrate de K ne présente pas cette particularité. — *B.*, **1904**, **37**, n° 1, 84-88 ; 23/1, [24/12]. Münster-i.-W., Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

P. Curie, *Récente recherche sur la radioactivité.* Traduction d'un article paru dans le *Journ. de Chim. Phys.* 1903, 1, 409. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 4, 410-445 ; Avril. (*E. Theulier.*)

A. Colson, *Sur l'application des rayons* Blondlot *à la Chimie.* L'addition d'une solut. de KOH dans $ZnSO^4$ dissous diminue l'éclat du sulfure phosphorescent placé à côté du tube où s'opère le mél. : des rayons N prennent donc naissance dans ce cas. L'addition de $ZnSO^4$ dans KOH ne donne lieu à aucune action de ce genre. Quand on opère suivant le premier mode, on voit que le virage de la phtaléine se produit avant le déplacement total de l'ac. combiné à Zn ; la phtaléine vire quand KOH a neutralisé les 3/4 de l'ac., c'est-à-dire quand on a obtenu le sel $SO^4(ZnO.ZnOH)^2$. Avec $CuSO^4$ on a le virage lors de la production de $SO^4(Cu.O.CuO)^2Cu$. Il paraît probable que l'apparition des rayons Blondlot est due à la formation de ces sels basiques, comme si cette condensation produisait les effets d'une compression mécanique. — *C. r.*, **1904**, **138**, 902-904 ; [11/4*]. (*A. Granger.*)

A. Coppadoro, *Expériences préliminaires pour l'étude des réactions à une température très basse.* L'aut. a trouvé que plusieurs réactions qui ont lieu très facil. à la t. ord. n'ont pas lieu ou s'accomplissent très lentement à une t. très basse. Ainsi, les réactions entre l'ac. chlorosulfurique ou le trichlorure de phosphore deviennent très lentes ; l'iode dissous dans le sulfure de carbone à — 100° ne décolore pas l'hyposulfite et ne donne pas de coloration avec l'amidon ; H^2S en sol. dans l'alcool méthylique ne réagit pas avec le nitrate d'argent, le sulfate de cuivre, etc. — *Annuario della Soc. Chim. di Milano*, **1904**, **11**, 41-43. Padoue, Inst. de chimie gén. de l'Univ. (*Rossi.*)

P. Lemoult, *Sur le calcul de la chaleur de combustion des composés organiques azotés.* La formule pour un composé $C^x H^{y-a} (Az^m H^a)$ est :

$$z = f\,[C^x H^{y-a} (Az^m H^a)] = 102\,x + \frac{55}{2}\,y + 16{,}5\,m - 10\,a.$$

Si le composé renferme O, $C^x H^y Az^m O^p$ par ex., il suffit d'introduire le terme correctif $\Sigma p \varphi$ relatif aux fonctions oxygénées : $\varphi = 55^{Cal.}$ pour les amides, imides, etc. Les atomes de Az d'un corps organique ne peuvent être envisagés comme thermiquement indépendants de leurs voisins C et H, car le nombre et la nature de leurs liaisons interviennent dans la formule par le facteur *a*. La chaleur de formation de la mol. $Az^2 = 28$ à partir des at. entièrement saturés s'élève à — $33^{Cal.}$. Cette chaleur de formation augmente d'autant de fois $10^{Cal.}$ que les at. d'Az échangent de liaisons avec H. — *C. r.*, **1904**, **138**, 900-902 ; [11/4*]. (*A. Granger.*)

A. Baudouin, *Osmose électrique dans l'alcool méthylique.* Dans l'alcool méthylique, l'osmose électrique est encore notable, mais en moyenne plus faible que dans H^2O dans les mêmes conditions ; l'osmose est proportionnelle à la différence de potentiel que l'on crée de part et d'autre de la paroi électrique. Le sens de l'osmose varie avec la nature de la cloison poreuse. Pour $CrCl^3$, SO^4Pb, MnO^2, le liq. remonte le courant allant vers le pôle + ; pour SiO^2, S, As^2S^3, PbI^2, l'osmose a lieu en sens inverse. Les parois donnent une osmose de même sens dans H^2O neutre. L'osmose est sensible à des traces de matières dissoutes dans l'alcool à condition que ces matières soient des électrolytes. Avec une paroi de SiO^2, une trace de $CaCl^2$ double le temps nécessaire pour faire passer un même volume de liq. sous une même différence de potentiel. Avec PbI^2 une trace de $Al(AzO^3)^3$ renverse le sens de l'osmose. Avec les substances comme C^6H^6, $C^{10}H^8$, le menthol, le camphre, non décomposables en ions, le phénomène ne semble pas modifié. Par analogie avec H^2O, le méthylate CH^3OK doit jouer le rôle de KOH vis-à-vis de H^2O ; l'expérience le vérifie. L'action de H est plus difficile à mettre en évidence ; on prévoit que cet ion imposera son signe à une paroi chargée négativement et retournera le sens de l'osmose pour une telle paroi. — *C. r.*, **1904**, **138**, 898-900 ; [11/4*]. (*A. Granger.*)

A.-A. Noyes et **W.-D. Coolidge**, *La conductibilité électrique des solutions aqueuses à hautes températures* (I). Les aut. décrivent une bombe platinée de $124^{cc.}$ de capacité avec électrodes isolées par des cylindres en cristal de quartz, au moyen de laquelle on peut determ. la conductibilité et le vol. spécif. des sol. salines aq. au moins jusqu'à 360° avec une exactitude de 0,2 à 0,3 %.

Des mesures ont été faites sur des sol. de KCl et NaCl à des conc. variant de 0,0005 à 0,1 normal, à des t. de 140°, 218°, 281° et 306°. Les résultats montrent que, même aux plus hautes t., la dissociation calculée d'après le rapport de conduct. ne varie pas avec la conc. La fonction empirique proposée par KOHLRAUSCH pour exprimer la variation de conductib. avec la t., $\Lambda_0 - \Lambda = KC^{\frac{1}{3}}$, est très satisfaisante. Excepté à la plus haute t., la fonction de BARNWATER, $\Lambda_0 - \Lambda = K\Lambda^{\frac{1}{3}} C^{\frac{1}{3}}$, est égal. bonne. Pour rendre applicable la fonction générale $\Lambda_0 - \Lambda = K\Lambda^n C^{n-1}$ (dont la fonction de VAN'T HOFF est un cas particulier), il faut changer l'exposant *n* avec la t.

Les valeurs de la conduct. extrapolées pour une dilution infinie et les vitesses de migration des ions sont approximat. une fonction linéaire de la t., à toutes les t. pour NaCl et jusqu'à 218° pour KCl. Les coeff. de t. rapportés aux valeurs à 18° sont 3,05 % pour NaCl entre 18° et 306°, et 2,74 % pour KCl entre 18° et 218°.

Les degrés de dissociation *x* des deux sels sont presque égaux à toutes t. et conc. La dissoc. en sol. 0,1 norm. a les valeurs suiv. : 84 % à 18°, 79 % à 140°, 74 % à 218°, 67 % à 281°, et 60 % à 306°. La variation avec la conc. à une t. quelconque est exprimée par l'éq. : $(1-x)/C^{\frac{1}{3}} = K$. Le vol. spécif. des sol. 0,002 norm., qui peut être regardé comme identique à celui de l'eau pure, est de 1,186 à 218°, 1,336 à 281° et 1,434 à 306°. Les expansions des deux sol. 0,1 norm. sont presque identiques, mais un peu moindres que celle de l'eau. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 2, 134-170 ; Février. Lab. of Phys. Chem. of the Massachusetts Inst. of Technol. (*L.*)

J.-H. Long, *La conductibilité électrique de l'urine et ses rapports avec sa composition chimique. La conductibilité des mélanges en solution.* La conductibilité de l'urine est approximativement la somme de la conductibilité du NaCl en sol. et de celle des autres sels (sulfates, phosphates, etc.) qui sont le produit du métabolisme, avec une légère correction due à la présence de l'urée qui abaisse la conductibilité du mélange. L'aut. a entrepris des déterminations de la conduct. de mélanges d'électrolytes et de non-électrolytes, et il exprime les résultats au moyen d'une formule qui paraît assez générale. Si le sel d'une urine est connu et la conductibilité à 20°, la conductibilité des non-chlorures sera obtenue assez exactement en diminuant d'environ 3 % la conductibilité due au chlorure et calculée d'après les tables de concentration et en soustrayant cette conduct. corrigée de la conductibilité observée de l'urine. — *Am. Soc.*, **1904**, **26** n° 1, 93-105 ; Janvier. Chicago, Northwestern Univ. (*L.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

J.-W. Mellor, *Combinaison du chlore et de l'hydrogène* (IX). *Expériences sur l'action de la lumière sur le chlore.* L'activité chimique du chlore insolé, la plus grande est intimement liée à la présence de vapeur d'eau. — *Proc.*, 1904, 20, 53-54 ; 11/3. (*Ed. Salles.*)

A. Berg, *Influence de l'acide iodhydrique sur l'oxydation de l'acide sulfureux.* Suivant sa proportion, HI retarde ou accélère l'oxydation de SO^2. Pour chaque sol. de ce dernier, il semble exister une dose de HI sans influence. Ainsi, pour les solut. à 4 °/₀, cette dose est voisine de 4 °/₀, soit à peu près 1 mol. HI pour 3 mol. SO^2.$MnCl^2$ et $FeCl^2$ peuvent aussi accélérer l'oxydation ; les iodures métalliques agissent de même. HCl retarde l'oxydation et peut même l'annuler à forte dose. — *C. r.*, 1904, 138, 907-909 ; [11/4*]. (*A. Granger.*)

F. Krafft et **L. Merz**, *Sur l'ébullition du soufre, du sélénium et du tellure dans le vide cathodique.* Les aut. ont déterminé les t. d'ébull. de S, Se et Te dans le vide cathodique, soit au moyen du four à résistance électrique, soit au moyen du thermomètre à mercure. Les valeurs trouvées sont : S, 140°; Se, 310°; Te, 478°; les différences, presque égales, de 170° et 168°, montrent bien que ces trois éléments forment une série naturelle du système périodique.

La t. d'ébull. du S normal augmente avec la hauteur de la colonne de vapeur qui le surmonte ; elle passe de 136°-138° sous une colonne de 40mm. à 151°-152° sous une colonne de 115mm. Si le S est chauffé trop rapid., sa t. s'élève et vers 180°, il devient brun sombre et pâteux. La t. d'ébull. du S pâteux est égal. d'autant plus élevée que la colonne de vapeur qui le surmonte est plus haute. Les aut. en déduisent que cet état pâteux est un état colloïdal. — *B.*, 1903, 36, n° 17, 4344-50; 29/12, [14/12]. Heidelberg. (*L.*)

F. von Lepel, *Relations entre l'arc, la température et la production d'oxydes d'azote de l'air pendant la décharge électrique.* — *B.*, 1904, 37, 712-719; [Janvier]. Wieck bei Gützkow. (*G. Laloue.*)

Rudolf Schenck et **E. Buck**, *Sur le poids moléculaire de phosphure d'hydrogène solide.* Se basant sur la combin. $P^4H.C^6H^5$ décrite par Michaelis (*B.*, 11, 885), on a attribué à ce phosphure solide la formule P^4H^2. Les aut. montrent que le P blanc liquide, déjà utilisé par Hell (*Ph. Ch.*, 12, 196) dans des recherches cryoscopiques sur les sulfures de phosphore, peut égalem. servir à la déterminat. du poids moléc. du phosphure d'hydrogène solide ; ce dernier en effet se dissout dans le P blanc comme dans P^2H^4 (d'après Gattermann et Hausknecht, *B.*, 23, 1174) en développant une couleur j. — En dissolvant 0,02 à 0,1gr. de substance dans 46,34gr. de P^4, on a obtenu les poids molécul. suiv : 360, 369 et 375, alors que le calcul donne 379 pour $(P^4H^2)^3$. La formule du phosphure d'hydrogène solide devra donc s'écrire $P^{12}H^6$. — *B.*, 1904, 37, 915-917 ; [26/2]. Chem. Inst. Univ. Marburg. (*G. Laloue.*)

Alfred Stock et **Oscar Guttmann**, *Sur l'hydrure d'antimoine et sur l'antimoine jaune.* Voyez aussi *B.*, 35, 2270. — Le SbH^3 a pour D^{15}_{780}. 4,344 à l'état gaz. A l'état liquide on trouve 2,26 à —25° et 2,34 à —50°. — 1 vol. d'eau, à la temp. ord., dissout 1/5 vol. de SbH^3. 1 d'alcool dissout 15 de gaz, mais la solut. n'est pas stable. Le CS^2, à 0°, dissout 250 fois son vol. de gaz, mais cette solut. aussi se décompose peu à peu. Les aut. décrivent ensuite quelques réactions de SbH^3. — Son caractère endothermique explique que sa décomposition puisse se faire brusquement ; l'explosion peut être provoquée par l'étincelle électrique, mais elle n'est pas accompagnée d'un très grand dég. de chaleur. La lumière et les rayons du radium sont sans action sur SbH^3. — L'O réagit selon l'équat. suiv. : $2SbH^3 + 3O = 2Sb + 3H^2O$, mais assez lentement pour qu'il puisse aussi se former un peu de Sb et H^3. Le AzO oxyde plus vite SbH^3 que ne le fait AzO^2. CO^2 ne réagit que sous l'infl. de l'étincelle électrique ; on a alors $2SbH^3 + 3CO^2 = 2Sb + 3H^2O + 3CO$. HCl gaz. active simplement la décomposit. Les aut. décrivent ensuite l'action physiologique de SbH^3 (en commun avec P. Bergell) et enfin l'obtention de quelques milligr. d'*Sb jaune* à partir de SbH^3 liquide. Cet Sb j. est très peu sol. dans CS^2 et il est assez instable. — *B.*, 1904, 37, 885-900; [12/3]. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Alfred Stock et **Oscar Guttmann**, *La décomposition de l'hydrure d'antimoine comme exemple d'une réaction catalytique hétérogène.* — *B.*, 1904, 37, 901-915 ; [12/3]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

E. Jordis et **V. Meyer**, *Sur les sels d'antimoine avec les acides organiques.* Exposé d'une longue étude sur la préparation et les propriétés des sels d'antimoine, et notamment sur leur dissociation dans l'eau. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 41-45, 169-175, 204-208, 236-239 ; 8/1. (*L. François.*)

H. Cantoni et **G. Goguelia**, *Recherches relatives à la décomposition des carbonates alcalino-terreux par le chlorure d'ammonium en présence d'eau.* Les carbonates de Ba, Ca, Sr, au contact d'une solut. de AzH^4Cl, à la t. ordinaire sont partiellement décomposés avec production de chlorures alcalino-terreux. Le mém. rend compte d'une série d'expériences. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 282-287 ; 20/3. Genève, lab. de chimie analytique. (*A. Granger.*)

A. Stock et **H. Küchler**, *Sur la préparation supposée d'un sulfure de carbone CS par J. Thomsen.* Récemment, J. Thomsen (*Z. anorg. Ch.*, 1903, 34, 187) a indiqué la form. probable du monosulfure de carbone CS par l'act. de la vapeur de CS^2 diluée dans Az sur Cu au rouge faible. Il



n'a pu isoler ce corps, mais il basait son existence sur la quant. d'O nécessaire pour la combustion du prod. de la réact.

Les aut. ont répété ses exp. et n'ont pu mettre en évidence la format. de CS, qu'ils considèrent comme impossible. THOMSEN est arrivé à des résultats erronés parce qu'il n'a pas tenu compte du vol. d'Az renfermé dans l'app. et de la form. de CO^2 par act. de l'oxyde existant dans le Cu sur CS^2. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4336-39; 29/12, [1/12]. Berlin, I. chem. Inst. der Univ. (*L.*)

H. Moissan et **F. Siemens**, *Action du silicium sur l'eau à une température voisine de 100°.* En maintenant Si amorphe ou crist. dans H^2O dist. à 95° pendant plusieurs heures, il se dégage H et il se forme de la silice hydratée, à la condition d'opérer dans du verre. Dans le Pt, où il n'y a plus de matières salines cédées à H^2O, la décomposition de H^2O n'a plus lieu. — *C.r.*, **1904**, **138**, 939-941; [18/4*]. (*A. Granger.*)

H.-L. Wells, *La composition des sels halogénés doubles.* Discussion et critique des travaux de Fritz EPHRAIM et de WELLS et FOOTE sur ce sujet. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 4, 395-398; Avril. (*E. Theulier.*)

C. Matignon et **F. Bourion**, *Transformation des oxydes et sels oxygénés en chlorures.* TuO^3, chauffé dans la vapeur de chlorure de S en présence de Cl, donne à t. modérée $TuOCl^4$; en chauffant plus fortement, TuO^2Cl^2. Cr^2O^3 donne aisément Cr^2Cl^6, Fe^2O^3 donne Fe^2Cl^6. La chloruration de NiO, CoO est immédiate à 400°; ZnO, MnO, SnO^2 se transforment de même en chlorures. La réact. se produit également avec $BaSO^4$ et $BaCO^3$; elle a échoué avec B^2O^3. En opérant avec un mél. de Fe^2O^3 et $BaSO^4$, on obtient Fe^2Cl^6 volatil et $BaCl^2$ qui reste dans l'appareil. — *C. r.*, **1904**, **138**, 760-762; [21/3*]. (*A. Granger.*)

L.-M. Bullier, *Sur un nouveau mode de formation du carbure de calcium.* A propos de la note présentée par M. MOISSAN, analysée dans *Rép.*, **1904** et publiée aux *C. r.*, l'aut. rappelle qu'il a fait breveter un procédé fondé sur les mêmes principes, avec cette variante que Cl dégagé est absorbé par CaO. Ce procédé fut perfectionné par l'introduction de CaF^2, employé comme fondant permettant à la réact. de se produire à t. moins élevée. Ces procédés ont été abandonnés par l'aut. par suite de leurs résultats insuffisants pour leur application industrielle. — *C. r.*, **1904**, **138**, 904-905; [11/4*]. (*A. Granger.*)

O.-N. Witt et **K.-Ludwig**, *Sur un procédé simple de préparation du nitrite de baryum.* Jusqu'à aujourd'hui les nitrites de Na et de K sont seuls l'objet d'une fabrication régulière; la préparation courante du nitrite de Ba serait pourtant d'un grand intérêt, car il servirait ensuite à obtenir tous les autres nitrites par double décomp. avec les sulfates corresp.

MATUSCHEK a essayé de prép. le nitrite de Ba par réact. de $BaCl^2$ sur le nitrite de Na en quant. équimol. et en sol. conc.; il se ppte NaCl, mais celui-ci retient une forte proportion de $BaCl^2$ non décomp. et crist., qui provient, d'après les aut., d'une action de désalement exercée sur la sol. de $BaCl^2$ par les autres sels plus sol. Pour obvier à cet inconvénient, les aut. emploient une quant. de $BaCl^2$ double de celle qui est nécessaire. Pratiquement, on prend toujours des quant. équimol. de $BaCl^2$ et de nitrite de soude, à l'état sec, et on les dissout, non pas dans l'eau pure, mais dans une sol. chaude un peu conc. de nitrite de Ba provenant d'une opération antérieure. NaCl se ppte immédiat. et la sol. filtrée et refroidie dépose du nitrite de Ba très pur; les eaux-mères sont conc. et servent de solvant dans une nouvelle opération. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4384-89; 29/12. Berlin, Techn. Chem. Lab. der k. techn. Hochschule. (*L.*)

Alfred Cœhn, *Sur la façon dont se comporte le radium au point de vue électrochimique.* L'aut. a déjà indiqué il y a quelque temps (le 12 juillet 1903 devant la Société chimique de Göttingen) ses observations sur la préparat. de Ra et Ba. Par électrolyse de solut. de $Ra\text{-}Ba\text{-}Br^2$, soit dans l'acétone, soit dans la pyridine, la préparat. désirée ne s'est pas effectuée, mais les électrodes de Pt devinrent fortement actives. En opérant entre des électrodes d'autres métaux, on n'a observé qu'une activité induite. Mais lorsque la cathode était formée de Hg, l'activité de l'électrode ne diminuait pas après qu'on eût interrompu l'électrolyse, lavé et séché; au contraire, elle augmentait pour arriver à un maximum. On pouvait ensuite, par traitement à HBr, obtenir un bromure doué d'une activité persistante; là il y avait donc eu dépôt de Ra. — *B.*, **1904**, **37**, 811-816; [14/2]. Inst. für phys. Chem. Göttingen. (*G. Laloue.*)

C. Engler, *Sur l'activation de l'oxygène.* IX. *Nouvelle contribution à l'autoxydation des sels céreux.* L'aut. avait montré antér. (*B.*, **1903**, **36**, 2642) que, dans l'autoxydation des sels céreux en sol. aq. de carbonate de K par l'O de l'air ou l'O pur, 2 at. de Ce accaparent 2 at. d'O; il en est de même en présence de As^2O^3 comme accepteur, et la moitié de cet O est transportée sur l'ac. arsénieux. BAUR (*B.*, **1903**, **36**, 3038), dans des essais analogues, a trouvé que 2 at. de Ce absorbent 3 at. d'O.

L'aut. a donc repris ses exp., soit avec le chlorure, soit avec le sulfate céreux, et il confirme pleinement ses premiers résultats. Les recherches de BAUR doivent être entachées d'une erreur systématique. — *B.*, **1904**, **37**, n° 1, 49-59; 23/1. (*L.*)

Emil Baur, *Nouvelles recherches sur l'absorption d'oxygène par les solutions alcalines de dérivés du cérium.* — *B.*, **1904**, **37**, 795-798; [20/2]. (*G. Laloue.*)

Wilhelm Biltz, *Sur une combinaison d'adsorption bleue obtenue avec l'acétate de lanthane basique et l'iode.* DAMOUR a trouvé (*C. r.*, **43**, 976) que, lorsqu'on ajoute à fr. AzH^3 à l'acétate de

lanthane, il se forme un ppté difficile à filtrer, qui avec l'iode se colore en bleu de façon analogue à l'amidon. L'aut. en commun avec Paul BEHRE a étudié la format. de ce comp. bleu, tant au point de vue qualitatif qu'au point de vue quantitatif. La réaction dépend essentiellem. de la complexion du ppté. La préparat. floconneuse seule, obtenue selon les indicat. rigoureuses de DAMOUR, est active. La pption bleue une fois obtenue, l'on peut chauffer ou faire agir les électrolytes. La réact. a toujours lieu lorsqu'on additionne un peu de KI à une solut. d'acétate de lanthane, puis que l'on ajoute avec soin AzH^3, jusqu'au moment où la colorat. br. de I va disparaître. On chauffe alors très doucement pour provoquer la format. lente du dépôt bleu. Les solut. colloïdales d'acétate de lanthane basique se colorent en un beau bleu par addition de quelques gouttes d'une solut. de KI diluée. — Les essais quantitatifs ont montré que la fixation d'iode se fait comme chez l'amidon. (Voy. KÜSTER, *A.*, 283, 360.) La quant. d'halogène fixée dépend directem. de la conc. Il n'y a pas format. d'une comb. chimique et l'on peut appliquer aussi à ce cas l'idée de KÜSTER que l'iodure d'amidon est une sol. solide; mais on peut aussi admettre que dans les deux cas les corps bleus sont des comb. d'adsorption. Il est à remarquer que les éthers de l'ac. euxanthinique, qui d'après GRAEBE (*B.*, 33, 3360) possèdent la propr. de fixer I, comme l'amidon et comme les dérivés du lanthane ici examinés, sont de composit. colloïdale. — *B.*, 1904, 37, 719-724, [11/2]. Lab. Univ. Göttingen. (*G. Laloue.*)

Ch. Baskerville et **E.-G. Moss**, *Contribution à la chimie des terres rares. Sur les aluns de lanthane ; quelques nouveaux sulfates doubles.* Les aut. décrivent de nombreux essais de préparation des aluns de lanthane, qui n'ont donné aucun résultat, par suite de la propriété du sulfate de La de se ppter en sol. conc. pour donner un sulfate hydraté insoluble. Au cours de ces essais, divers sulfates doubles nouveaux ont été obt., tels que $La^2(SO^4)^3.Rb^2SO^4.2H^2O$ et $La^2(SO^4)^3.Cs^2SO^4.2H^2O$, $3La^2(SO^4)^3.2Rb^2SO^4$ et $3La^2(SO^4)^3.2Cs^2SO^4$. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 1, 67-71 ; Janvier. Chem. Dep., Univ. of North Carolina. (*L.*)

Ch. Baskerville et **H. Holland**, *Essais de préparation des aluns de néodyme et de praséodyme. Quelques nouveaux sulfates doubles.* Quatre méthodes ont été employées : conc. des sol. mélangées de sulfates au b.-m., dans le vide, passage d'air sec et froid sur la sol. maintenue à 0°, électrolyse (méthode de PICCINI) : aucune n'a donné le résultat attendu. Accessoirement, on a obt. les nouveaux sulfates doubles $Pr^2(SO^4)^3.Cs^2SO^4.2H^2O$, $Pr^2(SO^4)^3.Cs^2SO^4.4H^2O$ et $Nd^2(SO^4)^3.Cs^2SO^4.3H^2O$. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 1, 71-75 ; Janvier. Chem. Dep., Univ. of North Carolina. (*L.*)

Ch. Baskerville et **G.-F. Catlett**, *Contributions à la chimie des terres rares. Les lanthanates.* Les aut., se basant sur les ressemblances de La avec Al, ont cherché à préparer des corps analogues aux aluminates. Deux méthodes ont été employées : fusion de l'oxyde de La avec les carbonates alcalins ou digestion prolongée de cet oxyde dans des sol. conc. d'hydrates alcalins à 100° C. Les aut. ont ainsi obt. le tétra-lanthanate de soude $Na^2La^4O^7$ et les méta-lanthanate de Na, K, Li et Ba. du type, $MH^8La^8O^{15}$. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 1, 75-80 ; Janvier. Chem. Dep., Univ. of North Carolina. (*L.*)

J. Donau, *Sur la formation d'oxyde magnétique par chauffage du fer dans un courant d'acide carbonique.* L'aut. a constaté qu'en faisant agir un cour. de CO^2 sur du fer chauffé à 1100-1200°, il se forme aisément un oxyde d'oxydule de fer, qui, par son aspect, sa dureté, sa densité et ses propriétés magnétiques, paraît être absolum. identique à la magnétite naturelle. Une légère humidité de CO^2, paraît favoriser la cristall. du comp. obtenu. — *M.*, 1904, 25, n° 2, 181-87 ; Février. Graz, Lab. für allg. Chem. an der k. k. techn. Hochschule. (*L.*)

V. Auger et **M. Billy**, *Sur les mangani-manganates alcalino-terreux.* La plupart des corps décrits jusqu'ici comme manganates alcalino-terreux n'ont pas la constitution des manganates. En fondant entre 180 et 250° des mél. de $KMnO^4$ avec la base alcalino-terreuse et des azotates alcalins, on voit se dégager O et l'on obtient une masse verte qui, traitée par des solvants appropriés, correspond à $Mn^2O^8M^3$, H^2O où M est un métal divalent. La formule développée : $HO.M.O.MnO.O.M.O.MnO^2.O.M.OH$ permet de considérer ces corps comme des manganite et manganate combinés.

Voici comment l'on peut obtenir $Mn^2O^8Ba^3H^2O$, le vert de Cassel, auquel on avait attribué la formule $2MnO^3BaO$, d'après ROSENSTIEHL. On évapore dans un ballon une sol. claire de $Ba(OH)^2$ jusqu'à consistance pâteuse, puis on incorpore un mél. équimolée. de $KAzO^3$ et $NaAzO^3$, quintuple environ du poids de $Ba(OH)^2$ rapportée à BaO. On introduit ensuite $KMnO^4$ en poudre (1 mol. pour 4 mol. BaO) et chauffe au bain d'air, en faisant passer un courant d'air sec, en maintenant à 280°. La masse est lavée à fond à l'eau bouillie à chaud, puis à froid. On sèche la masse verte au dessiccateur. — *C. r.*, 1904, 138, 500-502 ; [22/2*]. (*A. Granger.*)

G. Falk et **C.-E. Waters**, *Sur l'action du gaz acide chlorhydrique sec dissous dans du benzène anhydre sur le zinc sec.* I. Examinant les travaux de KAHLENBERG sur la théorie de la dissoc. électrique et en particulier l'action de HCl sec en sol. dans le bzn. anhydre sur le zinc, G. FALK conclut que, d'après la description de l'app., on n'opérait pas à l'abri de toute humidité. Il reprend cette expér. et construit un appareil spécial. adapté à ce travail. Dans ces conditions, quand on fait passer HCl sur le zinc, de petites bulles de gaz s'échappent du zinc, mais en si petites quantités qu'on ne peut pas les mesurer; après deux heures, l'action a beaucoup diminué, et après trois heures elle est pratiquement nulle ; le zinc est alors recouvert d'une pellicule de chlorure. Un essai fut fait pour déterminer la conductibilité. HCl n'est évidemment pas ionisé comme en sol. aq. Une petite quantité d'eau dans le benzène semble hâter la formation du dépôt protecteur sur le zinc, de sorte que l'action s'arrête plus vite que lorsqu'il y a moins d'eau. II. L'expérience faite par G. FALK présentait un point critiquable ; c'est que le zinc était chauffé dans un courant d'air pour le sécher ; dans cette opération, il se couvre d'une petite pellicule d'oxyde. On employa donc un courant d'H

sec au lieu d'air. Dans les différents essais faits, le zinc, au passage de l'HCl, laisse échapper quelques bulles de gaz, mais le dégag. s'arrête après une heure. — *Am.*, 1904, 31, n° 4, 398-410; Avril. (*E. Theulier.*)

And. Brochet, *Sur la formation de sels basiques de cuivre sous l'influence de l'électrolyse.* Lorsqu'on électrolyse une solut. de chlorate de Cu avec une anode de ce métal, on constate la formation de sels basiques renfermant ainsi que la solut. une certaine quantité de chlorures. Le dépôt métallique à la cathode est vilain, sans cohésion et renferme du chlorure. L'action est identique à celle de Cu sur $HClO^3$. Dès que l'ac. est saturé, $Cu(ClO^3)^2$ entre en réact.; il se forme d'une part un sel cuivrique, d'autre part un sel cuivreux, et ce dernier sel s'oxyde aux dépens du chlorate. De l'hydrate de Cu se dissout, ou reste ppté, entraînant du chlorate et du chlorure sous forme de sels basiques. Il résulte que le rapport de Cu dissous au Cu ppté dans le voltamètre varie de 1,5 à 2 suivant les conditions d'expérience. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 290-293; 20/5. Paris, Ecole municipale de Phys. et Chim. (*A. Granger.*)

L.-M. Dennis et **W.-C. Geer**, *Le poids atomique de l'indium* (communication provisoire). On peut débarrasser l'indium commercial du Fe qu'il contient, en ajoutant, à la solut. lég. acidulée des chlorures, du sulfocyanure de K, puis enlevant le ferri-sulfocyanure par épuisement à l'éth.; il est vrai que, dans ce procédé, un peu d'indium est également entraîné par l'éth. Un autre moyen de purification repose sur ce fait que les chlorures d'Al et de Fe ne sont pas pptés par la pyridine, tandis que le chlorure d'indium donne un ppté blanc, lourd, peu sol. dans la pyridine, l'alc. ou l'éth. Ce ppté bl. traité par l'eau donne de l'*hydroxyde d'indium* floconneux. — L'*oxyde d'indium* j. est réduit par AzH^3 sec à 200-300°; par le même réactif, le $InCl^3$ fournit un prod. d'addit. volatil, crist. On obt. fac. l'*indium métall.* par électrolyse des solut. de chlorure ou de nitrate, en présence de pyridine, d'hydroxylamine ou d'ac. formique. L'ac. oxalique empêche partiellem. la pptation. Voici comment il convient d'opérer pour avoir les meilleurs résultats : on dissout In^2O^3 dans la quantité calculée de SO^4H^2 6 fois normal, afin d'éviter soigneusement l'excès d'ac., on ajoute 25cc. d'ac. formique de D. 1,2 et 5cc. de AzH^3 de D. 0,908. On étend enfin à 200cc. et électrolyse avec un courant de 9 à 12 ampères. Le ppté bl. compact que l'on obt. ainsi est microcristallin; la cath. de Pt n'est pas attaquée dans les condit. indiquées. — Le *nitrate d'indium* donne avec $AzH^4.AzO^3$ un sel double bien cristallisé. — *B.*, 1904, 37, 961-962; [29/2]. Cornell. Univ. (*G. Laloue.*)

J. Zehenter, *Contribution à la connaissance de l'acétate de baryum-uranyle et de l'acétate de plomb-uranyle, ainsi que des uranates qui en dérivent.* L'acétate de baryum-uranyle $Ba(C^2H^3O^2)^2.[UO^2(C^2H^3O^2)^2]^2,3H^2O$ a déjà été prép. par Wertheim, puis par Rammelsberg, en mélangeant des sol. aq. d'acétate de Ba et d'uranyle et évapor. dans le vide sur H^2SO^4; il se forme à côté un peu de diuranate de Ba. Une sol. à 5 % du sel double, chauffée au réfrig. à reflux, laisse déposer un triuranate de baryum, $BaU^3O^{10}.4\ 1/2\ H^2O$. En chauffant au b.-m. une sol. du sel double et remplaçant l'eau évap. jusqu'à réaction neutre, on obt. un penta-uranate de baryum $Ba^2U^5O^{17}.8H^2O$. Enfin on peut prép. un hepta-uranate $Ba^2U^7O^{23}.11H^2O$ par ébull. prolongée de sol. très dil. du sel double. Tous ces uranates, examinés au microscope, sont crist. On obt. égal. un corps crist. en aband. pend. longt. à la t. ord. une sol. aq. des composants du sel double; il répond à la form. $Ba(C^2H^3O^2)^2 + 3UO^3.2H^2O + 6\ 1/2\ H^2O$; il est très décomp. par l'eau.

L'acétate de plomb-uranyle $Pb(C^2H^3O^2)^2.UO^2(C^2H^3O^2)^2.3H^2O$ se prépare d'une façon analogue au comp. barytique. Par chauffage, il donne du mono-uranate de plomb $PbUO^4$. Par ébull. au réfrig. à reflux de sol. aq. très dil. du sel double, on obt. un diuranate $PbU^2O^7.2\ 1/2\ H^2O$; des sol. conc. dans les mêmes cond. donnent un ennéa-uranate $Pb^5U^9O^{32}.10H^2O$. En évap. la sol. aq. du sel double et remplaçant l'eau évap. jusqu'à réact. neutre, il se forme un penta-uranate $Pb^4U^5O^{19}.4H^2O$. Enfin, en aband. à basse t. une sol. des constit. du sel double, il crist. un corps $Pb(C^2H^3O^2)^2+3UO^3.2H^2O+3H^2O$, qui est décomp. à l'ébull. avec format. de triuranate PbU^3O^{10}.

Le mém. se termine par une étude de la constitution possible des corps préparés. — *M.*, 1904, 25, n° 2, 197-217; Février. Innsbruck, Chem. Lab. der k. k. Oberrealschule. (*L.*)

Hydrologie, Etude des eaux.

C.-A. Neufeld, *Sur la précipitation du manganèse dans les eaux de source.* — *Z. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genuss.-Mittel*, 1904, 7, 478-479; 15/4. Munich. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Leo Vignon, *Détermination du carbonate de sodium nécessaire à la précipitation de la chaux et de la magnésie pour l'épuration chimique de l'eau.* Appelons A la quantité de Na^2CO^3 nécessaire pour réagir dans les conditions de dilution, temps et t. de l'expérience. En déterminant le Na^2CO^3 nécessaire à la transformation des chlorures et sulfates, par addition d'un excès de réactif et titrage du sel restant à la phénolphtaléine après 30m. éb., on trouve une quantité B supérieure à A. Par colorimétrie, on se rend très bien compte que la chaleur et la lumière, au bout de quelque temps, font disparaître la teinte violette, ce qui peut fausser les résultats si l'on prolonge l'opération. En ajoutant directement la quantité B de Na^2CO^3 de manière à éviter tout excès, on voit que B ne réagit pas entièrement. Pour chaque t. maintenue un temps donné, on trouve qu'il faut employer un poids Q de Na^2CO^3 compris entre A et B. En opérant à t. ordinaire Q est voisin de A; à l'éb. Q est au contraire peu éloigné de B. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 108-110; 5/2. (*A. Granger.*)

J. Vanderbreggen, *Rapport provisoire de la Commission gouvernementale anglaise sur la purification des eaux d'égout.* Les proc. artif. de purification consistent en l'emploi : 1° de puits fermés (*septic tank*) et de lits d'oxydation; 2° de puits ouverts de putréfaction et de lits d'oxydation;

3° de bassins à décantation et de lits d'oxydation avec utilisation d'agents chim.; 4° de bassins à décantation et de lits d'oxydation sans agents chim.; 5° de lits d'oxydation seuls; 6° de puits fermés avec filtration continue subséquente; 7° de puits ouverts avec filtr. cont. subs.; 8° de bassins à décant. avec filtration, avec purification chim.; 9° de bassins à décant. avec filtration subséquente; 10° de la filtration continue. Les meilleurs résultats sont obtenus par l'épandage. L'aut. compare les résultats obtenus par l'épandage et par les méthodes biologiques. — *Chemisch. Weekblad,* **1904**, **1**, 309-311, 5/3, et 322-324, 12/3. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Produits minéraux industriels, Grande industrie chimique.

M. Traütz, *Etude physicochimique du procédé des chambres de plomb.* La donnée la plus importante du travail est que, par suite de leur grande vitesse, la question des réactions qui jouent le plus grand rôle dans les chambres de plomb reste encore douteuse. — L'aut. étud. qualit. l'oxydation de SO^2 dans une sol. aq., puis d'H^2SO^4 sous l'action catalyt. des comp. oxyg. de l'azote. La vitesse de déc. du sulfate de nitrosyle fut mesurée à 25° dans quelques mélanges d'eau et de H^2SO^4, et on constata que dans H^2SO^4 conc. l'hydrolyse a lieu avec une vitesse mesurable et se superpose à la vitesse de dégag. de AzO ; mais, dans des sol. diluées, la vitesse de l'hydrolyse est tellement grande que seule la vitesse de dégag. de AzO peut être mesurée. — L'aut. étud. une série d'équil. entre AzO, AzO^2, Az^2O^3, $HAzO^2$, $HAzO^3$ ($HSAzO^5$) et H^2SO^4 pour différ. temp. et conc. de H^2SO^4. Il prouve la présence d'une réaction conduisant à AzO + H^2SO^4 entre l'ac. nitrosyldisulfonique et $HAzO^2$ dans les cond. des chambres de plomb, et son importance dans la marche de la fabrication, surtout dans le Glover. — Il observe quelques nouvelles manières de formation de l'ac. nitrosyldisulfonique et établit que SO^2 réduit aussi dans H^2SO^4 conc. le sulf. de nitrosyle à l'état d'ac. nitrosyldisulfonique. — La méthode ordinaire pour l'analyse des gaz des chambres de plomb n'est pas applicable pour la détermination des acides azotés, et l'on n'est pas orienté, contrairement à ce que l'on croyait, sur la nature du composé oxygéné de l'azote qui domine dans le procédé. — Enfin, l'aut. expose, en les critiquant, les théories des réactions des chambres de plomb jusqu'ici proposées. — *Ph. Ch.*, **1904**, 47, n° 5, 513-610; 21/3. Leipzig, Physik. Chem. Institut. (*A. Beltzer.*)

H. Rabe, *Régularisation de la température dans les tours de plomb.* L'aut. a déjà appliqué son brevet à la régularisation de la t. dans diverses sortes de tours à réactions. Avec les tours en plomb, l'opération est plus délicate, par suite du peu de rigidité du plomb qui empêche d'en faire des tubes servant à la réfrigération par circulation d'eau. Les tubes en plomb durci ou en fer recouvert de plomb résistent mal. Rabe emploie des tubes en plomb et les soutient par une charpente intérieure en fer; on obtient ainsi des appareils très solides et fonctionnant bien. — *Z. angew. Chem.*, **1904**, **17**, 8-10; 1/1. (*L. François.*)

E. Fischer, *Recherches sur le poids spécifique, la teneur centésimale et les impuretés des acides sulfuriques du commerce.* Examen de 61 produits, fait en vue de vérifier les résultats de l'analyse avec ceux que donne, au point de vue de la teneur de l'ac., la dét. exacte de la d. Les diff. varient de 0 à 1,87, presque touj. en faveur de la déterm. de la d. — *Wissensch. Abhandlungen der Kaiserl. Normal-Aichungs-Kommission, Berlin,* **1904**, **5**, 240-254. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Matériaux de Construction, Revêtements, Masses plastiques

C. Dralle, *Sur les progrès réalisés dans le domaine de l'industrie verrière en 1903.* — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 21-23; 6/2. (*Willenz.*)

S. Locke, *Note sur le soufflage du verre.* Au lieu d'employer les bouchons en liège ou en caoutchouc pour l'obturation des extrémités des tubes de verre destinés à être soufflés, l'aut. indique l'emploi de bouchons faits d'amiante connue sous le nom commercial « d'amiante laineuse ». La quantité de substance nécessaire est roulée entre les doigts et introduite dans l'ouverture du tube à fermer à l'aide d'une baguette en bois. Le grand avantage de cette substance est l'absence de toute décomposition, noircissement, carbonisation et par conséquent de fracture, même quand le verre est chauffé tout près de l'obturation. — *Ch. N.*, **1903**, **88**, 309; 24/12. (*Laurent.*)

F. Haber et **H. Schwenke**, *Sur la détermination électrochimique de l'attaquabilité du verre.* Les aut. recherchent jusqu'à quel point une méthode électrochimique pratique et pouvant être exécutée par les non-chimistes pourrait servir à déterminer la qualité des verres, à savoir leur inaltérabilité par les liquides et notamment par l'eau. — La méthode repose évidemment sur le changement de conductibilité que subit cette dernière lorsqu'elle est abandonnée au contact du verre examiné; pour accélérer l'attaque, les aut. opèrent à 80° au bain d'huile, en agitant l'eau par un courant continuel d'air exempt de CO^2. — Le mémoire contient, outre la description détaillée de la méthode électrochimique, l'examen des méthodes chimiques ordinaires ayant le même objet. Si t est le temps d'action en heures, k l'augmentation de la conductibilité spécifique de l'eau en contact avec le verre, $\frac{k}{t}$ est *la vitesse de dissolution du verre*, ou mieux proportionnel à cette dernière. — Le résultat caractéristique des mesures des aut. est qu'en général $\frac{k}{t}$ est constant pour chaque sorte de verre et caractéristique pour chacune d'elles; $\frac{k}{t}$ dépend donc de la constitution chimique du verre, mais

aussi du traitement préalable de ce dernier; ainsi, après le premier traitement et lors d'un second remplissage, $\frac{k}{t}$ diminue le plus souvent. L'aut. donne des graphiques, avec k en ordonnée, t en abscisse; les lignes de mesures sont approximativement des droites, comme l'implique la constance de $\frac{k}{t}$. Pour interpréter cette constance, les aut. admettent que l'attaque correspond à une hydratation du verre dans laquelle les masses actives de l'eau et du verre restent constantes. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 143-156; 26/2: [25/1]. Chemisch-technisches Inst. der Techn. Hochschule. Karlsruhe. (*O. Dony.*)

J.-W. Richards, *Le rendement thermique d'un four à ciment rotatif.* L'aut. arrive aux conclusions suivantes : 1° La combinaison des constituants des cendres dégage une grande quant. de chaleur, égale à 18 % de la chal. dévelop. par la combust. du charbon; c'est un important appoint; 2° La chaleur des scories représente un peu plus du dixième de la chal. dévelop. dans le four; 3° La plus grande quant. de la chal. est éloignée par les prod. de la combust. et l'excès d'air; elle s'élève aux 3/4 de la chal. totale développée dans le four et dépasse les 85 % du pouv. calorif. du combustible. En diminuant de moitié la t. des gaz sortants par l'emploi d'un four deux fois plus long et en réduisant à 10 % l'excès d'air, on économiserait plus de 60 % du combustible; 4° La perte par radiation et conduction est faible; 5° L'air admis dans le four présente un excès de 132 % sur la quant. théor. nécessaire pour la combust. parfaite du charbon. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 1, 80-88; Janvier. Lehigh Univ., Metallurg. Lab. (*L.*)

ÉLECTROTECHNIQUE

E. Muller, *La préparation électrolytique des séléniates alcalins.* Si, dans une sol. neutre de sélénite de soude, on plonge comme anode une feuille de platine lisse et comme cathode de chaque côté deux fils de Pt, puis qu'on fasse passer à la t. ord. un courant électrique, on observe une transform. rap. et compl. en séléniate alcalin. L'addition de chromate n'a aucun avantage marqué. Ce procédé devra être employé de préférence pour la préparation des séléniates.

Les tellurites, par contre, sont réduits avec dépôt de tellure par l'électrolyse. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4262-66; 29/12 : [7/12]. Dresde. (*L.*)

And. Brochet, *Sur l'électrolyse des chlorates alcalins et alcalino-terreux avec une anode de cuivre.* Le Cu entre en solut. sous forme d'ions cuivreux, mais le métal se dissout également sous forme d'ions cuivriques; en même temps, les sels cuivreux formés sont plus ou moins rapidement oxydés. La réact. à l'anode est la même que dans le cas de $HClO^3$ ou $Cu(ClO^3)^2$. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 293-295; 20/3. Paris, Ecole municipale Phys. et Chim. (*A. Granger.*)

A. Neuburger, *Production du fer et de l'acier au four électrique.* Long mémoire, très intéressant, dans lequel l'aut. passe en revue les progrès accomplis dans ces dernières années. Avant 1900, les résultats obtenus sont peu satisfaisants; ils changent brusquement, lorsque l'on applique le principe suivant : laisser le métal fondu le moins longtemps possible au contact des électrodes, de façon à éviter l'attaque de celles-ci, et à avoir une bonne utilisation de l'énergie. On arrive généralement à ce résultat en produisant une scorie très résistante au courant, et dans laquelle plongent les électrodes. Elles sont ainsi préservées du contact avec le fer fondu, et le courant, suivant le chemin de moindre résistance, traverse la masse métallique et l'échauffe. NEUBURGER décrit ensuite les différents procédés, avec les dessins et calculs du prix de revient. Il examine ainsi les procédés : STASSANO, HÉROULT, HARMET, KELLER, KJÉLLIN, NEUBURGER, MINET, CONLEY, RUTHENBURG.

Il termine en constatant que des progrès énormes ont été réalisés dans l'électro-métallurgie, et qu'aujourd'hui, déjà, le raffinage de la fonte et la production des aciers peuvent être économiquement réalisés au four électrique. — *Z. angew. Ch.*, **1904**, **17**, 104-112 et 129-140; 21/1. (*L. François.*)

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique théorique.

J. Lewkowitsch, *Sur la théorie de la saponification.* Réponse à BALBIANO qui reprochait récemment à l'aut. de ne pas connaître la littérature des indices d'acétyle. — *B.*, **1904**, **37**, 884; [15/2]. Londres. (*G. Laloue.*)

L. Balbiano, *Sur la théorie de la saponification.* Réplique à M. LEWKOWITSCH, dans laquelle l'aut. confirme ses conclusions précédentes. — *Annuario della Soc. Chim. di Milano*, **1904**, **11**, 38-41. *G.*, **1904**, **34**, [1], 286-289; 19/4; [11/12.03]. Rome, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

L. Bouveault, *Purification et caractérisation des alcools.* Il est toujours incertain d'identifier deux liquides. Quand on ne peut amener le liquide à l'état cristallin par congélation, il faut l'amener dans une combinaison crist. aisément purifiable. Pour les alcools, qui sont presque toujours liquides, le mieux est de préparer les éthers pyruviques, en chauffant quelques heures à 140°-150° le mél. d'alcool et d'ac. et de dist. ensuite. Tous ces pyruvates se combinent avec énergie à la semi-carbazide en donnant des semicarbazones crist., inaltérables et caractéristiques de l'alcool correspondant. — *C. r.*, **1904**, **138**, 984-985; [18/4*]. (*A. Granger.*)

E. Varenne et **L. Godefroy**, *Sur les hydrates d'alcool méthylique et d'acétone.* Les aut. ont appliqué à l'étude de ces corps la méthode du chronostilliscope, indiquée par l'un d'eux à propos des hydrates de C^2H^5OH. On obtient avec CH^3OH les hydrates à H^2O, $2H^2O$, $3H^2O$, $5H^2O$, $8H^2O$, $20H^2O$. Avec H^2O, l'acétone donne 3 hydrates à $3H^2O$, $4H^2O$ et $8H^2O$. Un hydrate à $34H^2O$ est probable. — *C. r.*, **1904**, **138**, 990-992 ; [18/4*]. (*A. Granger.*)

F. Bauer, *Action de l'acide sulfurique sur le butane-1:3-diol.* Le butane-1:3-diol, qui s'obt. par réduct. de l'acétaldol, fournit, par ébull. avec H^2SO^4 dil. : 1° de l'aldéhyde butyrique ; 2° de la méthyléthylcétone, ces deux premiers en très petite quant. ; 3° comme prod. principal un aldéhyde non sat. $C^8H^{14}O$; 4° un corps liquide épais, Eb. 195°-200° sous 20mm., de formule $C^{12}H^{20}O$. — *M.*, **1904**, **25**, n° 1, 1-11 ; Janvier. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

V. Kadiera, *Action de l'acide sulfurique sur le butane-1:3-diol.* L'aut. a repris le travail ci-dessus, laissé inachevé par Bauer. A froid, l'act. de H^2SO^4 sur le butane-1:3-diol ne donne que l'ald. butyrique et la méthyléthylcétone, prod. prévus par la règle de Lieben. A chaud, l'ald. butyrique se condense dans le corps $C^8H^{14}O$, déjà préparé par Raupenstrauch d'une autre façon. Le corps $C^{12}H^{20}O$ n'a pas été observé. Le gaz qui se dégage pendant la réaction est de l'éthylène. — *M.*, **1904**, **25**, n° 3, 332-40 ; Mars. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

J.-E. Teeple, *Préparation électrolytique de l'iodoforme au moyen de l'acétone.* Voici, d'après l'aut., le procédé qui donne le meilleur rendement, en employant une anode rotative : 100cc. d'eau, 10gr. de KI et 1cc. d'acétone sont électrolysés à 18° avec une densité de courant anodique de 5,2 amp. par dm. carré. Cu déposé dans le voltamètre correspond à la form. de 1gr.,01 d'iodoforme. On ajoute 0gr.,87 d'iode pour neutraliser les alcalis, ce qui doit donner encore 0gr.,45 d'iodoforme, soit en tout 1gr.,46. On obt. 1gr.,38 soit un rend. de 94,5 %, corresp. à 3gr.,34 d'iodoforme par ampère-heure. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 2, 170-177 ; Février. Ithaca, Cornell Univ. (*L.*)

Louis Henry, *Sur l'éther méthylique de l'acétol $CH^3.CO.CH^2(OCH^3)$.* L'aut. conteste les résultats de M. Kling, qui considère que l'acétol $CH^3.CO.CH^2(OCH^3)$ a une composition qui répond à celle de l'éther méthylique de l'acétol. Le composé qui se forme dans la saponification méthylique du formiate acétolique représente, d'après l'aut., un polymère du véritable éther méthylacétolique obtenu par M. Henry en 1881. — *C. r.*, **1904**, **138**, 970-972 ; [18/4*]. (*A. Granger.*)

André Kling, *Sur l'acétolate de méthyle.* Quand on fait agir, suivant la méthode de M. Louis Henry, l'alcool méthylique sur le formiate acétolique pour avoir l'acétol, il se produit un composé crist. que l'aut. est amené à considérer comme un dimère de l'acétolate de méthyle $C^3H^5O.O.CH^3$. Ce corps se produit également par action directe de l'acétol sur CH^3OH en tube scellé à 140° pendant 8 à 9h.. On purifie le produit de l'évapor. par cristall. dans chlf. bouillant. C'est un corps blanc crist., F. 131°. Il est assez sol. dans chlf., peu sol. dans H^2O, CH^3OH, C^6H^6. Ce dimère est dissocié à la t. d'éb. du naphtalène. A chaud, l'acétate de phénylhydrazine donne naissance à l'osazone de l'acétol, F. 145°. Le chlorure d'acétyle ne réagit que lentement à froid ; à chaud il y a transformation, au bout de quelque temps, en éther-sel de l'acétol et de l'alcool méthylique. Les ac. dilués hydrolysent rapidement l'acétolate de méthyle. — *C. r.*, **1904**, **138**, 972-975 ; [18/4*]. Paris, Ecole de Chim. et Phys. industrielles. (*A. Granger.*)

J. Hamonet, *Préparation des éthers-oxydes au moyen des composés et des éthers méthyliques halogénés XCH^2OR.* Les éthers méthyliques halogénés se préparent avec la plus grande facilité par la méthode de M. Louis Henry : action d'un hydracide sur le mél. équimoléculaire d'alcool et d'aldéhyde formique en solut. à 40 %. Pour les éthers bromés ou iodés, il est préférable de faire agir HBr ou HI sur l'éther chloré. Les éthers bromés ou iodés réagissent mieux que les composés correspondants chlorés sur les composés organo-magnésiens. En traitant les éthers diméthylique bromé $CH^3.O.CH^2Br$ et amyloxyméthylique bromé $C^5H^{11}OCH^2Br$ par les dérivés magnésiens des bromures d'éthyle et de phényle, du chlorure de benzyle, l'aut. a préparé les éthers amyloxypropylique $C^5H^{11}OC^3H^7$, Eb. 130° ; benzyloxyméthylique, $C^6H^5CH^2OCH^3$, Eb. 170° ; phényléthyloxyméthylique $C^6H^5.CH^2.CH^2O.CH^3$, Eb. 189°-190°. — *C. r.*, **1904**, **138**, 813-814 ; [28/3*]. Paris, Inst. catholique. (*A. Granger.*)

J. Hamonet, *Ethers-oxydes halogénés $RO(CH^2)^nX$; leurs composés magnésiens $RO(CH^2)^n MgX$; nouvelles synthèses dans la série du tétraméthylène.* Dans les éthers halogénés, on n'a su préparer dans la série $RO(CH^2)^n X$ que ceux dans lesquels $n = 1, 2, 3$. L'aut. a pu obtenir quelques homologues supérieurs par une méthode qui semble susceptible de généralisation. En faisant passer HCl dans la diamyline de butanediol $C^5H^{11}O(CH^2)^4OC^5H^{11}$, par ex., la réact. est nulle, tandis que IH transforme les deux groupes éthers presque totalement en fonctions iodées $C^5H^{11}I$ et $I(CH^2)^4I$. HBr est très facilement absorbé à froid ; mais, si l'on a soin de ne laisser absorber que 2 mol. d'ac. par mol. de diamyline, la réact. a lieu sur une seule fonction éther et l'on a un éther oxyde bromé (en majeure partie) $C^5H^{11}O(CH^2)^4Br$. Traitée de même, la diamyline du pentanediol $C^5H^{11}O(CH^2)^5OC^5H^{11}$ a donné l'amyloxypentanebromé-(1:5)$C^5H^{11}O(CH^2)^5Br$. La même réact. a été appliquée par M. Baudouin à la diamyline de l'hexanediol-2:5. De semblables composés dissymétriques on pourra tirer parti pour obtenir des acides-alcools, leurs lactones, des alcools cyanés ou aminés en γ, δ, ε, inconnus jusqu'ici. Comme ces nouveaux éthers bromés sont capables de donner des dérivés magnésiens on comprend leur extension réactionnelle. L'aut. a obtenu la bromoamyline tétraméthylénique $C^5H^{11}O(CH^2)^4Br$, Eb. 16mm. 114°-115°, $D^{18} = 1,14$; traitée par NaI elle donne l'iodoamyline correspondante, Eb. 16mm. 128°-129°, $D^{18} = 1,523$. En faisant agir la bromoamyline sur le dérivé magnésien de l'iodamyline triméthylénique, on obtient la diamyline du butanediol, liq. mobile, Eb. 132°-133°,

$D^{18}=0{,}859$. L'action de la bromoamyline méthylénique $BrCH^2OC^5H^{11}$ sur le dérivé magnésien de la bromoamyline tétraméthylénique $C^5H^{11}O(CH^2)^4MgBr$ permet de remonter à la diamyline du pentanediol-1:5. — *C. r.*, **1904**, **138**, 975-977; [18/4*]. Paris, Inst. catholique. (*A. Granger.*)

F.-M. Litterscheid, *Procédé pour la préparation des éthers méthylalkyliques halogénés inférieurs*. On mélange la quant. calculée de trioxyméthylène en poudre fine avec l'alcool approprié et on place l'émulsion dans un réfrigérant à reflux entouré de glace; puis on fait passer un cour. d'HCl gaz. jusqu'à ce que tout le trioxyméthylène ait disparu. Il se forme deux couches; on sépare la couche sup. qui contient l'éther, on sèche avec $CaCl^2$ et on rectifie à l'abri de l'humidité. Le rendement en éther chlorométhylé atteint 85-95 % de la théorie. — *A.*, **1903**, **330**, n° 1, 108-112; 4/12. Marburg, Pharm. chem. Inst. der Univ. (*L.*)

F.-M. Litterscheid. *Sur l'éther dichlorométhylique*. L'éther chlorométhylique $CH^2Cl.O.CH^3$ a été prép. en faisant agir HCl gaz. sur un mél. d'alc. méthylique et de trioxyméthylène; Eb. 59-60°. Si l'on fait passer dans cet éther un cour. de Cl, il y a échauffement, et au bout de 40h. la masse est presque entièrement transf. en éther dichlorométhylique sym., $ClCH^2.O.CH^2Cl$, Eb. 103-106°. Celui-ci est caract. par sa combin. avec 2 mol. de pyridine et 1 mol. de $PtCl^4$. — *A.*, **1903**, **330**, n° 1, 112-117; 4/12. Marburg, Pharm. chem. Inst. der Univ. (*L.*)

F.-M. Litterscheid, *Sur la chloruration de l'éther chlorométhyléthylique*. La chloruration de l'éther chlorométhyléthylique $ClCH^2.O.CH^2.CH^3$ à la lumière diffuse a donné un prod. qui se sépare par distill. en 4 fractions bouillant respect. à 112-114°, 144-148°, 174-176° et 205°.

La première fract. renf. un dér. dichloré $ClCH^2.O.CHCl.CH^3$, dont la constit. a été prouvée par la format. d'acétaldéhyde sous l'act. de l'eau. La 2e fract. renf. un dér. trichloré, qui paraît être $ClCH^2.O.CHCl.CH^2Cl$. La 3e fract. cont. un dér. tétrachloré, probabl. $ClCH^2.O.CHCl.CHCl^2$. Enfin, la 4e fract., dont l'étude n'est pas terminée, paraît renf. un dér. pentachloré $ClCH^2O.CHCl.CCl^3$. — *A.* **1903**, **330**, n° 1, 118-131; 4/12. Marburg, Pharm. chem. Inst. der Univ. (*L.*)

E. Fourneau, *Sur quelques aminoalcools à fonction alcoolique du type*. $R(CH^3).COH.CH^2.Az(CH^3)^2$. Les aminoalcools, corresp. aux halohydrines $R.(CH^3).COH.CH^2Cl$, s'obtiennent en chauffant les chlorhydrines avec un peu plus de 2mol. d'une amine tertiaire ou secondaire dissoute dans l'alcool. On les isole en chassant à l'éb. une partie du solvant qui entraîne l'amine en excès, extrayant la base par HCl étendu et mettant en liberté par NaOH, après lavage de la solut. ac. par bzn. La base est extraite par de l'éther et distillée dans le vide. Les amines secondaires et tertiaires donnent les mêmes produits. Les aminoalcools à fonction alcoolique tertiaire bouillent sans décomp. sous H. Tous sont plus sol. dans H^2O à froid qu'à chaud. Ils ne réduisent $KMnO^4$ qu'à chaud. Leurs sels sont difficil. cristall., mais il suffit d'éthérifier la fonction alcoolique pour que les sels des nouveaux dérivés obtenus soient éminemment cristallisables, par exemple en employant l'ac. benzoïque. Une propriété singulière de ces sels, c'est leur pouvoir anesthésique local très net. L'aut. décrit les méthyldiméthylamino-propanol, F. 202°; éthyldiméthylaminopropanol, F. 175°; propyldiméthylpropanol, Eb. 35mm. 78°; isoamyldiméthylaminopropanol, Eb. 24mm. 98°; phényldiméthylaminopropanol, Eb. 32mm. 135-136°; benzyldiméthylaminopropanol; Eb. 24mm. 144°. — *C. r.*, **1904**, **138**, 766-768; [21/2*]. (*A. Granger.*)

L.-J. Simon et **A. Conduché**, *Sur une nouvelle réaction générale des aldéhydes*. L'éther oxalacétique se condense avec les aldéhydes en présence d'AzH^3 et conduit à des dérivés de substitution d'une cétopyrrolidone. On dilue dans l'alcool l'éther oxalacétique et l'on y mélange l'aldéhyde, mol. à mol., puis on ajoute un poids de solut. d'AzH^3 conc. égal au poids d'éther employé. On modère l'échauffement. Il se dépose au bout d'un certain temps un sel ammoniacal dont l'ac. résulte sans difficulté. En partant d'aldéhyde benzylique on a un corps blanc, peu sol. dans l'alcool froid et moins dans H^2O, F. 185°. Les ac. conc. et froids le dissolvent sans altération; H^2O le ppte de ces solut. Chauffé avec H^2SO^4 glacial, il prend une color. bleue et sa solut. ne ppte plus par dilution. C'est un ac. faible $C^{13}H^{13}AzO^4$. Le sel de K se prépare en pptant la solut. alcoolique par KOH alcoolique. Les aut. ont préparé les sels de Ag et Cu, la phénylhydrazone et l'oxime. La réact. que l'on a décrite s'applique sans modification au furfurol et aux aldéhydes aromatiques. Dans cette réact. on peut remplacer AzH^3 par une base primaire, mais les amines secondaires ne donnent rien de semblable. On ne peut pas remplacer l'éther oxalacétique par l'éther méthyloxalacétique. — *C. r.*, **1904**, **138**, 977-980; [18/4*]. (*A. Granger.*)

E. Glaser, *Action de l'acide cyanhydrique sur le méthyloldiméthylacétaldéhyde*. Le méthyloldiméthylacétaldéhyde $(CH^3)^2C(CH^2OH)CHO$ (obt. par Wessely en condens. les ald. isobutyrique et formique) est traité par KCAz et HCl en sol. éthérée. Le prod., chauffé avec HCl, donne par distil. un corps crist., F. 55°, Eb. 115-117° sous 11mm., qui est une oxylactone

$$(CH^3)^2C\begin{cases}CH^2-O\\ |\\ CH(OH)CO\end{cases}$$

Elle peut être acétylée et donne avec les bases les sels d'un dioxyacide $C^6H^{12}O^4$. — *M.*, **1904**, **25**, n° 1, 47-54; Janvier. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

A. Silberstein, *Sur la condensation de l'isobutyrformaldol avec l'acide malonique*. Quand on fait réagir l'aldol $(CH^3)^2C(CH^2OH).CHO$ (prép. par Wessely par l'act. de KOH sur les ald isobutyrique et formique) sur l'ac. malonique en présence d'AzH^3 alcool., on obt. deux prod.: un ac. lactonique, $C^8H^{12}O^4$, F. 82°, et une lactone non sat. $C^7H^{10}O^2$, F. 177°.

L'ac. lactonique, qui corresp. à un ac. bibasique, $C^8H^{14}O^6$, l'ac. 1-oxy-2:2-diméthyl-2-méthylol-éthylmalonique, peut être transf. par chauffage, avec élimin. de CO^2 et H^2O, dans la lactone non

sat., qui corresp. à un oxyacide monobasique non sat. $C^7H^{12}O^3$, l'ac. 4-diméthylméthylol-1-crotonique. Par oxydat. avec le permanganate, l'ac. lactonique donne de l'ac. malonique et de l'ac. diméthylmalonique. — *M.*, 1904, 25, nº 1, 12-20; Janvier. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

C. Harries, *Contribution à la connaissance des réactions des cétones non saturées.* I. *Formation, classification.* L'aut. a pris pour types : comme cétones αβ-non sat. l'oxyde de mésityle et la phorone dans la sér. grasse, la méthylcyclohexénone, la pulégone et la carvone dans la série hydroaromatique, la benzalacétone, la dipnone et la dibenzalacétone dans la sér. arom.; comme cétones ayant leur double liaison en une autre position : l'allylacétone et la méthylhepténone dans la sér. grasse, l'α et la β-isopulégone et la dihydrocarvone dans la sér. hydroarom.

II. *Réactions générales.* Les cétones non sat. réag. avec le bisulfite de Na, qui se fixe non sur le groupe cétonique, mais sur la double liaison en donnant un sel hydrosulfonique.

Les cétones non sat. réag. avec l'hydroxylamine pour donner génér. des oximes, formant par réduct. des amines non sat., des oximes de cétones sat. et des amines sat., et par oxydat. des nitrimines et des peroxydes de glyoxime. Mais quelquefois l'hydroxylamine peut se fixer sur la double liaison en donnant des hydroxylaminocétones ou des oxamino-oximes, fournissant par réduct. des diamines et des oxaminocétones, par oxydat. des dér. nitrosés, nitrés et des isoxazols.

Les cétones non sat. réag. avec la semi-carbazide pour former des semi-carbazones; on n'a jamais pu obt. l'addition de la semi-carbazide à la double liaison.

III. *Déplacement de la double liaison.* On n'en connaît que 2 exemples : la transpos. de la dihydrocarvone en carvénone et celle de l'isopulégone en pulégone.

IV. *Réduction des cétones non saturées.* Les réducteurs faibles, dans les sér. arom. et hydroarom., n'attaquent que la double liaison avec product. de comp. sat. et de dicétones par condens.; dans la sér. grasse les dicétones qui se forment perdent H^2O pour former des corps variés. Les réducteurs puissants peuvent transf. le groupe cétonique en alcool secondaire; on n'est jamais parvenu à réduire le groupe cétonique en laissant la double liaison inaltérée.

V. *Oxydation des cétones non saturées.* On obt. dans quelques cas des glycols, dans d'autres des peroxydes, quelquefois des dicétones. Le plus souvent, il y a perte d'un fragment de la chaîne ou ouverture des noyaux cycliques.

VI. *Séparation des cétones non saturées entre elles.* Sujet peu étudié.

VII. *Autres réactions d'addition.* Addition d'AzH^3, d'halogènes, d'ac. halogénhydriques, etc.

VIII. *Remarques sur la théorie de la liaison éthylènique.* — *A.*, 1904, 330, nºs 2-3, 185-279; 8/1. Berlin, I Chem. Univ. Lab. (*L.*)

H. Zumpfe, *Action de l'acide sulfurique dilué sur la butyrone-pinacone.* L'act. de l'ac. sulfurique dil. sur la butyrone-pinacone fournit un hydroc. $C^{14}H^{26}$, Eb. 216-218°, et un corps $C^{14}H^{28}O$, Eb. 243-244°, analogue à une pinacoline.

L'hydrocarbure peut additionner 2 Br; il n'est que difficil. attaqué par les oxydants et fournit alors des ac. butyrique et propionique. Le corps $C^{14}H^{28}O$ est à peine attaqué par les oxydants; il ne donne ni oxime, ni phénylhydrazone, ne se laisse pas acétyler, et doit être considéré comme un oxyde. — *M.*, 1904, 25, nº 1, 124-134; Janvier. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

E.-E. Blaise et **L. Marcilly**, *Sur les acides αα-dialcoylhydracryliques.* Les aut. ont condensé le bromoisobutyrate d'éthyle avec le trioxyméthylène en présence de Zn. On traite au réfrigérant ascendant 14gr. de trioxyméthylène sec, pulvérisé, par 120gr. de bzn., 35gr. Zn et 40gr. éther bromé. Pour commencer la réact. on chauffe à feu nu et l'on cesse l'action de la chaleur quand l'éb. se continue d'elle-même. Si la réact. devenait tumultueuse on refroidirait. On introduit par portions encore 40gr. d'éther bromé et quand il semble ne plus rien se produire on chauffe au b.-m. pendant 30 min. On refait une série d'opérations identiques de manière à accumuler suffisamment de liquide pour le traitement ultérieur. Le produit de condensation est alors versé dans son vol. d'H^2O; on redissout lentement $Zn(OH)^2$ ppté avec H^2SO^4 à 20 %, en évitant tout échauffement. On essore pour se débarrasser du trioxyméthylène restant. Après décantation on lave la solut. dans bzn. 2 fois avec H^2SO^4 à 20 %, une fois avec AzH^3 étendu de son volume H^2O et une fois avec H^2SO^4 à 20 %. Un dernier lavage se fait avec H^2O. La solut. est séchée sur Na^2SO^4, on filtre, chasse bzn. par dist. et fractionne. La plus grande partie passe à 84-86° sous 16mm.; c'est un éther que l'on saponifie par KOH en milieu alcoolique (170gr. KOH à 70 % et 400gr. alcool à 90° pour 200gr. éther). Une solut. de chlorhydrate de semi-carbazone dans $CH^3.CO^2Na$ ppte $C^8H^{17}OAz^3$, la semicarbazone de la diisopropylcétone, F. 151°. Le liquide, purgé de cétone par entraînement à la vapeur d'H^2O et acidifié par HCl, donne le même ac. que plus haut, on extrait à l'éther. Cet ac. sol. est l'ac. oxypivalique $(CH^3)^2C(COOH)CH^2OH$, Eb. 16mm. 84-86°.

La deuxième partie du fractionnement passe sous 12mm. à 110-116°; elle est formée de tétraméthylsuccinate d'éthyle. Dans la troisième portion, Eb. 15mm. 150-160° on a trouvé du tétraméthyl-β-oxyglutarate d'éthyle. Du résidu on n'a pu rien retirer. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 110-119; 5/2. Nancy. Inst. chim. (*A. Granger.*)

L. Marcilly, *Sur l'acide oxypivalique.* L'ac. préparé comme il est indiqué dans le mém. de Blaise et Marcilly sur les ac. αα-dialcoylhydracryliques, est purifié par crist. dans un mél. d'éther et d'ét. pétr. Il se présente en prismes sol. dans H^2O, alcool, bzn., éther; F. 124°. On a déterminé sa composition par oxydation en ac. diméthylmalonique. L'aut. a préparé le sel $(CH^3)^2(CH^2OH)C.CO^2K$ et celui de Na en traitant une solut. alcoolique d'ac. dans l'alcool absolu par une solut. alcoolique d'alcali. L'oxypivalate d'éthyle dist. à 188° sous 750mm.; il se produit dans la condensation étudiée par

les expérimentateurs cités plus haut. L'éther méthylique bout à 177-178° sous 750mm. L'oxypivalate de benzylamine se forme dans l'action d'une solut. éthérée d'ac. sur la benzylamine, F. 107-108°; la phénylhydrazide prend naissance directement, prismes à reflets jaunâtres, F. 173°. L'oxypivalate d'éthyle avec le chlorure d'acétyle donne l'acétoxypivalate d'éthyle, Eb. 16mm. 94°. En versant goutte à goutte du chlorure d'acétyle sur l'ac. oxypivalique, on a l'ac. acétoxypivalique, F. 56°, dont l'aut. décrit dans son mém. les sels de Ca et de méthyle. L'oxypivalate d'éthyle chauffé avec Na et alcool réagit facil.; on arrive à l'éthoxypivalate d'éthyle, Eb. 13mm. 63-65°. Cet éther saponifié, traité par HCl et épuisé par l'éther, donne l'ac., Eb. 22mm. 123°. Par neutralisation en solut. alcoolique on a facilement le sel de Na. L'ac. éthoxypivalique donne par éthérification l'éthoxypivalate d'éthyle pur. Dans la réact. qui avait donné précédemment le même corps, on était réduit à fractionner le résidu de la solut. éthérée; il restait une partie passant à 154° sous 27mm., elle est formée d'oxypivalyloxypivalate d'éthyle. L'aut. termine son mém. en décrivant le phényluréthane et le sel de K de l'ac. oxypivalique. La saponification de l'oxypivalyloxypivalate d'éthyle ne lui a donné que de l'ac. oxypivalique. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 119-130; 5/2. Nancy, Inst. chim. (*A. Granger.*)

E. Blaise et **L. Marcilly**, *Sur l'acide bromopivalique et ses dérivés*. L'action directe de B amène la destruction de la molécule; on arrive, au contraire, au corps cherché en ajoutant lentement à 2 mol. de PBr^3 1 mol. d'ac. oxypivalique. Le produit dist. passe à 143-145° sous 33mm., F. 40°,5-41°. Il est très sol. dans l'alcool, l'éther et la plupart des solvants. Par éthérification, il donne du bromopivalate d'éthyle identique à celui qui résulte de l'action de PBr^3 sur l'oxypivalate d'éthyle. Du liquide, qui par épuisement à l'éther a donné l'ac. bromopivalique, on recueille au bout de 2 j. un ppté abondant sol. dans H^2O à chaud. Le produit essoré a été purifié par cristall. dans l'éther acétique; dans ces conditions, il est exempt d'HBr entraîné. C'est un corps très acide qui anhydre fond à 148°. Sa composition et ses propriétés le caractérisent comme ac. phospho-dioxypivalique: $O : P(OH)[O.CH^2.C(CH^3)^2.COOH]^2.H^2O$, qui, neutralisé par KOH, en présence de phtaléine, donne une solut. du sel de K qu'une addition d'alcool ppte en petits cristaux. On peut isoler du phospho-dioxypivalate acide d'éthyle en faisant agir sur 50gr. d'oxypivalate d'éthyle 26gr. d'éther bromé et un peu de produit neutre resté à la rectification du bromopivalate. Le produit de la réact. sol. dans Na^2CO^3 a été ppté par HCl et rassemblé à l'éther. La solut. éthérée a été lavée 2 fois avec H^2O et reprise par $KHCO^3$ qui a dissout l'huile. On a lavé deux fois à l'éther cette solut. et on a ppté par H^2SO^4. En épuisant à l'éther on a obtenu le corps cherché, le phosphodioxypivalate acide; liq. qui distille en se décomposant. L'ac. phosphodioxypivalique résiste à la saponification. Chauffé avec KOH conc. ou H^2SO^4 à 50 °/o il ne subit aucune altération. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 153-160; 20/2. Nancy. Inst. chim. (*A. Granger.*)

E. Blaise et **L. Marcilly**, *Sur les éthers β-aldéhydiques*. En oxydant l'oxypivalate d'éthyle, on obtient du formylisobutyrate d'éthyle. Dans un vase refroidi à la glace, on place un mélange de 50gr. d'oxypivalate d'éthyle et de 50gr. d'ac. acét. cristallisable. On fait tomber lentement une solut. de 21gr. CrO^3 dans 500gr. ac. acét. cristallisable. Après 6 h. on chasse l'ac. au b.-m. dans le vide. La masse devenue visqueuse est reprise par H^2O pour enlever le sel de Cr, puis quatre fois à l'éther. L'éther, lavé à $KHCO^3$, séché sur Na^2SO^4, est dist. au b.-m. On fractionne et l'on a 1gr. de produit aldéhydique, Eb. au-dessous de 90°, 12gr. passant au-dessous de 150° et 17gr. passant au-dessous de 170° Les portions supérieures fractionnées donnent de l'éther oxypivalique (11gr.) et un éther (16gr.), Eb. 18mm. 156-157°. Cet éther saponifié, puis traité par HCl, est épuisé à l'éther. Le résidu de la solut. éthérée, formé d'une partie sol. dans bzn., est formé d'ac. oxypivalique; la partie insol. est de l'ac. diméthylmalonique. Ces deux corps ont été identifiés par leurs F. L'aldéhyde-éther β bout à 163-164° sous 746mm.. C'est un liq. très mobile, D 20/4 = 0,9834, recolorant le réactif de Schiff, donnant un composé cristallisant facil. avec la semicarbazone, réduisant Ag AzO^3 ammoniacal en présence d'une goutte de KOH. Avec la phénylhydrazine, il donne la diméthyl-4 : 4 : phényl-1-pyrazolone-5. Saponifié par vingt fois son poids de H^2SO^4 à 10 °/o, à l'éb., on a de l'aldéhyde isobutyrique. Pour l'isoler on dist. et fractionne. Cet aldéhyde fond à 126-127°. En saponifiant avec $Ba(OH)^2$ à froid, il se forme de l'aldéhyde isobutyrique et CO^2, $H.CO^2H$ et de l'éther isobutyrique. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 160-170; 20/2. Nancy. Inst. chim. (*A. Granger.*)

Blaise et **L. Marcilly**, *Action des agents de déshydratation sur l'acide oxypivalique*. Chauffé vers 200° l'acide oxypivalique perd H^2O en donnant un hémipolylactide. En élevant la t. l'ac. se décomp. de 220 à 270° et disparaît sans laisser de résidu ni se charbonner. Il se condense d'abord de l'aldéhyde formique, puis de l'ac. isobutyrique et de l'isobutylène, accompagné de CO et CO^2. H^2SO^4 à 60 °/o transforme, sous l'influence de la chaleur, l'ac. oxypivalique en une masse épaisse dont on a extrait un produit de déshydratation formé de 6 mol. d'ac. ayant perdu 5 mol. H^2O, en même temps que d'autres produits de même nature mais de poids moléculaire moindre. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 308-317, 20/3. Nancy, Inst. chim. (*A. Granger.*)

Blaise et **L. Marcilly**, *Sur l'acide αα-méthyl-éthyl-hydracrylique*. En suivant le procédé indiqué par Conrad et Bischoff pour préparer l'ac. méthyléthylacétique, on n'obtient pas de l'ac. pur mais bien les trois acides prévus dans la distillation de l'ac. méthyléthylmalonique. On prépare l'ac. αα-méthyléthylhydracrylique en saponifiant 100gr. d'αα-méthyl-hydracrylate d'éthyle, obtenu de la même façon que l'oxypivalate d'éthyle, par 270gr. de KOH aq. à 25 °/o. On met au début quelques gouttes d'alcool pour amorcer la réact. Le produit de la réact. a été acidifié par HCl en excès et épuisé à l'éther. On sèche sur Na^2SO^4 et évapore; il reste un ac. qui, abandonné à lui-même à l'abri de l'humidité, crist. lentement. On le purifie par crist. dans l'éther et l'ét. pétr. Le produit est sans odeur ni saveur, F. 56°, très sol. dans H^2O, l'alcool et la plupart des dissolvants. En neutralisant une solut. de cet ac. on a le sel $CH^3.CH^2.(CH^3)C(CH^2OH).CO^2K$ — . Le chlorure d'acétyle transforme l'ac. αα-méthyléthylhydracrylique en β-acétoxy-αα-méthyl-éthylhydracrylate d'éthyle. On opère à froid,



goutte à goutte, puis chauffe à reflux 20m. et l'on verse le produit froid sur la glace. On neutralise par Na^2CO^3 et épuise à l'éther. L'aut. a préparé également le phényl-uréthane. Les essais de dédoublement par les sels de quinine et de cinchonine n'ont pas donné de résultats. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 317-325; 20/3. Nancy, Inst. Chim. (*A. Granger.*)

J. Cavalier, *Sels d'argent et de plomb des acides monoalcoylphosphoriques.* En mélangeant deux solut. exactement neutralisées au méthylorange de monoallylphosphate acide $(PO^4.C^3H^5.H)^2Ba$ et de $Pb(AzO^3)^2$ en proportions moléc., il se forme un ppté d'allylphosphate diplombique $(PO^4.C^3H^5)^2Pb$. La liq. surnageante est ac. au méthylorange; elle renferme encore du Pb, car la réact. ne porte que sur 4/5 des substances en présence. L'addition d'alcali jusqu'à neutralité au méthylorange ppte le Pb à l'état de sel diplombique et la liqueur contient un allylphosphate monométallique. On a opéré avec des dilutions de 1 mol. du premier sel dans 10l. et du second dans 5l. Avec l'éthylphosphate à 1 mol. dans 20l., les mêmes réact. se produisent. Avec $AgAzO^3$, il faut opérer avec des solut. moins diluées. 1 mol. de $(PO^4.C^2H^5.H)^2Ba$ dans 2l. est mélangée avec 2 $AgAzO^3$ dans 2l.. La liq. devient ac. au méthylorange et $PO^4.C^2H^5.Ag^2$ crist. se ppte lentement. Les sels monométalliques de Ag et Pb ne peuvent s'obtenir qu'en milieu très ac. En dissolvant de l'éthylphosphate de Pb dans une solut. aqueuse d'ac. éthylphosphorique à 57 %, il se dépose par refroid. un sel ac. $(PO^4.C^2H^5.H)^2$ Pb avec un peu de sel neutre. L'éthylphosphate d'Ag se dissout beaucoup plus abondamment que le sel de Pb dans l'ac. conc.; par refroid. il se dépose une masse crist. formée d'un mél. en proportions sensiblement égales de sel neutre et sel acide. Les eaux mères laissent déposer un sel ac. — *C. r.*, **1904, 138**, 762-763; [21/3*]. (*A. Granger.*)

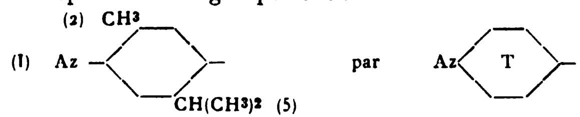
Charles Schmitt, *Sur de nouveaux dérivés des éthers cyanacétiques.* Par l'action des chlorures d'acides gras et aromatiques sur les sels d'argent des éthers acylcyanacétiques, on peut obtenir les phényl-β-acétoxy-α-cyanacrylate, β-méthyl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylate, β-phényl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylate de méthyle, β-phényl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylate d'éthyle, β-méthyl-β-acétoxy-α-cyanacrylate de méthyle. En faisant agir le chlorure de paratoluène sulfonique sur les mêmes sels, on a pu isoler le β-phényl-β-paratoluène-sulfone-oxy-α-cyanacrylate d'éthyle, β-phényl-β-paratoluène-sulfone oxy-α-cyanacrylate de méthyle, β-méthyl-β-paratoluène-sulfone-oxy-α-cyanacrylate de méthyle. Enfin, on peut préparer, en suivant le mode opératoire de MM. Haller et Blanc, un certain nombre de dérivés alcoylacylcyanacétiques et amines auxquelles ils donnent naissance. Tels sont les: β-méthyl-β-méthoxy-α-cyanacrylate, méthylamidoacétyl-cyanacétate, éthylamidoacétylcyanacétate, β-phényl-β-propyloxy-α-cyanacrylate, méthylamido-benzoylcyanacétate, éthylamidobenzoyl-cyanacétate de méthyle et méthylamidobenzoyl-cyanacétate et éthylamidobenzoylcyanacétate d'éthyle. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 325-343, 20/3. Paris, lab. chim. org. Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

H. Ratz, *Action de l'acide nitreux sur l'amide de l'acide malonique et ses homologues* (I). Lorsqu'on fait réagir l'ac. nitrique chargé de prod. nitreux sur la malonamide, on obt. un corps $C^3H^5O^4Az^3$, que les aut. considèrent comme la nitromalonamide $(AzH^2)CO.CH(AzO^2).CO(AzH^2)$. L'anomalie de cette réact. peut s'expliquer par la mobilité des H du groupe méthylénique; en effet, les ac. maloniques alkylés fourn. des prod. nitrosés.

La nitromalonamide est décomp. par une longue ébull. avec l'eau; on obt. un prod. crist. en aig. j. pâle, $C^3H^5O^3Az^3$, F. 171-172°, qui paraît être l'isonitrosomalonamide $(AzH^2)CO.C(:AzOH).CO(AzH^2)$; il se forme, en outre, un prod. brun répondant à la form. $(C^6H^9O^5Az^6)_n$. — *M.*, **1904, 25**, n° 1, 55-123; Janvier, Gratz, Inst. für medic. Chem. der Univ. (*L.*)

Martha A. Whiteley, *L'oxime de la mésoxamide* (*isonitrosomalonamide*) *et quelques composés d'addition* (III). *Dérivés tétrasubstitués.* — *Proc.*, **1904, 20**, 92-93; 30/4. (*Ed. Salles.*)

H. Decker et **B. Solonina**, *Sur la structure des matières colorantes nitrosées du thymol.* Pour plus de simplicité on représentera le groupement :



Le *sel oxonique bleu*, obtenu par Kehrmann et Messinger dans l'action de AzO^3H sur l'éther éthylique du thymol, a la composition $C^{24}H^{33}Az^3O^8$ et la structure:

(I) AzO^3, C^2H^5 >O = ⟨T⟩ = Az(=O) — ⟨T⟩ O< AzO^3, H, C^2H^5

Réduit par $SnCl^2$ et HCl, il fournit le chlorhydrate de l'*éther diéthylique* de la *dithymolylamine :*

(II) C^2H^5.O.⟨T⟩ — AzH(HCl) — ⟨T⟩ O.C^2H^5

Les aut. appellent p-*thymolyle* le radical de $C^6H^2(CH^3)^2(C^3H^7)^5(OH)^4$.

La sol. alcoolique du chlorhydrate traitée par une quant. équiv. de $C^2H^5O^2Na$ donne la base libre :

(III) C^2H^5.O⟨T⟩ — Az(H) — ⟨T⟩ O.C^2H^5

Pour préparer le sel oxonique bleu, on verse lentement dans une sol. d'éther éthylique du thymol dans l'ac. acétique glacial, une sol. d'AzO^3H fumant dans le même ac. acétique; au bout de qq. heures on trouve sous le liq. des crist. de sel oxonique. Ces crist. sont peu sol. dans l'eau; F. env. 72°; leur sol. bleu verdâtre se déc. rapidement en donnant une matière rouge brun insol. dans l'eau; un alcali rend la solution jaune clair, mais n'empêche pas la déc. avec formation de la matière rouge brun. La form. (I) est confirmée par diverses expér. d'analyse. Pour préparer le chlorhydrate (II), on dissout dans l'ac. acétique conc. et refroidi le sel oxonique fraîchement préparé; on ajoute jusqu'à décoloration une sol. aq. refroidie de $SnCl^2+HCl$, puis un grand excès de HCl à 10 %, et le chlorhydrate se dépose. Après purification et recristallisation, ces sels forment des crist. aciculaires blancs et flexibles. A sa sol. alcoolique on ajoute un léger excès de $C^2H^3O^2Na$, puis on étend d'eau; au bout de qq. jours l'amine (III) cristallise; crist. incolores, transparents; F. 70°,5-71°. Cette amine rougit à la lumière, mais se conserve sans altération dans l'exsiccateur à l'obscurité; elle est insol. dans l'eau, les alcalis, les acides étendus; elle est sol. dans l'alcool, le benzène, l'ac. acétique. Par éb. avec une sol. conc. de HI, elle perd $2C^2H^4$ à l'état de C^2H^5I et forme l'iodhydrate de la dithymolylamine. Elle se dissout dans SO^4H^2 conc. et la sol. s'oxydant à l'air devient bleue; si l'on ajoute de l'eau en évitant l'élévation de la tempér., on obtient une sol. rouge d'éther de la thymoquinone-thymolimide. La sol. sulfurique bleue chauffée à 70° ne change pas de couleur, mais il y a séparation des groupes C^2H^5, et si l'on verse dans une grande quant. d'eau, on a une sol. rouge qui devient violette par les alcalis. Par réduction des composés rouge et violet, on obtient des leuco-dérivés très oxydables. L'amine (III) traitée par l'anhydride acétique fournit deux dérivés acétylés: 1° l'éther diéthylique de la p-dithymolyl-acétylamine:

(IV) $C^2H^5O\langle T \rangle - \underset{\displaystyle CO.CH^3}{Az} - \langle T \rangle OC^2H^5$,

crist. aciculaires blancs, devenant rouges à la lumière; F. 88°-90°, insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool, l'éther, le benzène, etc. 2° le dérivé:

(V) $C^2H^5O\langle T \rangle - \underset{\displaystyle H}{Az} - \langle T \rangle O.CO.CH^3$

F. 122-123°.

La sol. alcoolique de (IV) traitée à froid par $FeCl^3$ donne une coloration rouge due à l'éther monoéthylique de la thymoquinone-thymolimide:

(VI) $C^2H^5O\langle T \rangle - Az = \langle T \rangle = O$

Le composé (IV) se dissout dans SO^4H^2 en bleu intense, donnant la même réaction que la base (III). — Ж., 1903, 35, 718-742. Genève, Lab. de l'Université. (*Corvisy.*)

H. Decker et **B. Solonina**, *Sur la structure des matières colorantes nitrosées du thymol* (II). Le composé (VI) (art. précéd.) fond à 96-97°; crist. rouge sombre du système triclinique; il est insol. dans l'eau, les acides faibles, les alcalis; sol. dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, l'ac. acétique et ses sol. sont rouge cerise. Chauffé avec SO^4H^2 à 50 %, il se déc. en thymoquinone et éther éthylique de l'aminothymol; la teinte devient jaune clair et on perçoit l'odeur de thymoquinone. Dans SO^4H^2 conc., il se dissout en bleu; un excès d'eau ramène au rouge. La sol. sulfurique bleue chauffée à 70° se comporte comme celle du comp. (III). Par les réducteurs, la sol. alcoolique de (VI) donne le leuco-dérivé:

(VII) $C^2H^5O\langle T \rangle - \underset{\displaystyle H}{Az} - \langle T \rangle OH$

La sol. de (VI) dans l'alcool aqueux, additionnée d'un léger excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de Na, commence à se décolorer à froid et se décolore complètement par une légère élévation de température; étendant de 2 vol. d'eau, on obtient au bout de qq. heures l'oxime:

(VIII) $C^2H^5O\langle T \rangle - Az = \langle T \rangle = Az.OH$,

aiguilles jaune clair, F. 124-125°. Par recrist. dans l'alcool, ce corps se retransforme en (VI). Par éb. de (VI) avec 6 p. d'ac. acétique glacial et 20 p. d'une sol. saturée de HI, on obtient l'iodhydrate de la p-dithymolylamine:

(IX) $HO\langle T \rangle - \overset{H}{\underset{H\ \ I}{Az}} - \langle T \rangle HO$.

petits crist. blancs, insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool. Par les alcalis aq. il donne une sol. du sel sodique leucodérivé (X):

(X) $OH\langle T \rangle - \underset{\displaystyle H}{Az} - \langle T \rangle ONa$,

qui par oxydation rapide à l'air forme le sel sodique bleu intense de la thymoquinone-thymolimide :

(XI) O = ⟨ T ⟩ = Az — ⟨ T ⟩ONa,

lequel, insol. dans les alcalis, se dépose par addition d'une sol. conc. d'un alcali. Les acides le pptent en rouge.

L'étude de la matière colorante obtenue par la réaction de LIEBERMANN sur le thymol démontre que cette matière est la p-thymoquinone-thymolimide, c'est-à-dire l'indophénol de thymol. On peut en conclure que les autres colorants analogues, ceux du phénol, de l'o-crésol, ont la structure des indophénols. La réact. de LIEBERMANN consisterait en ceci : les phénols en sol. dans SO^4H^2 donnent en présence de AzO^2H une couleur bleue qui est le sulfate de la quinone-phénolimide (de l'indophénol) ; par addition d'eau, on obtient une coloration rouge ou violette due à l'indophénol devenu libre. — Ж., 1903, 35, 936-953. Genève ; Lab. de l'Université. (*Corvisy*.)

Elmer P. Kohler, *L'addition de sulfites acides à l'acide cinnamylidène-malonique*. En étudiant l'action de la lumière sur l'acide cinnamylidènemalonique, l'aut. a trouvé que ce corps se combine avec les sulfites acides à froid, et le groupe sulfoxyle se combine en position β. Quand le sel neutre de potassium obtenu comme produit d'addition direct est acidifié, un sel acide instable est ppté, lequel perd CO^2 par la chaleur ; le sel acide résultant est oxydé à l'état de benzaldéhyde, CO^2 et ac. β-sulfopropionique. Quand on laisse à froid une sol. aq. contenant parties moléculaires de sulfite acide de potassium et d'ac. cinnamylidènemalonique, le sulfite diminue graduellement, et après quatre ou cinq jours la sol. ne donne plus la réaction des sulfites. Le liquide contient alors deux sels, le sel de K de l'ac. benzalsulfoéthylmalonique et le sel de K de l'ac. benzalsulfobutyrique. En chauffant une sol. semblable au b.-m., la même réaction s'effectue en une demi-heure. Les deux mêmes sels sont obtenus quand on ajoute du sulfite de potassium à une sol. de sel acide de potassium de l'ac. cinnamylidènemalonique et quand on fait passer un courant de SO^2 dans une sol. de sulfite de K et de sel neutre de l'ac. non saturé. Ces sels ne crist. que de sol. très conc. et il n'est pas possible de les séparer par cristall. fract. Néanmoins, le sel de l'ac. benzalsulfoéthylmalonique est moins sol. dans une sol. conc. de KOH que le sel de l'ac. benzalsulfobutyrique et une méthode de séparation a été basée sur cette propriété. L'ac. benzalsulfobutyrique fond à 76° ; il n'est pas hygroscopique, il est rapid. sol. dans l'eau, l'alcool et l'acétone ; il commence à se décomposer à 125-130° en tube capillaire. L'oxydation de cet acide donne du benzaldéhyde, de l'ac. benzoïque, CO^2 et de l'ac. β-sulfopropionique. — *Am.*, 1904, 31, n° 3, 243-256 ; Mars. (*E. Theulier*.)

P. Brenans, *Sur un nouveau phénol triiodé*. Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1904, 4, 159. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 130-133 ; 5/2. (*A. Granger*.)

Gab. Bertrand, *Action de la laccase sur le gaïacol*. Mém. paru aux *C. r.* et analysé *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 185-190 ; 20/2. (*A. Granger*.)

K. Auwers, *Sur la préparation et la saponification des éthers phénoliques d'après la méthode de* GATTERMANN. Jusqu'ici l'on a admis que, par condensation des éth. phénoliques avec les chlorures d'ac. et $AlCl^3$, le reste acide se fixait, sans exception, toujours en position para par rapport au groupement alkoxylique. L'aut. montre par un exemple (*chlorure de p-nitrobenzoyle* et *phénétol*) qu'il peut aussi y avoir en même temps formation d'un *ortho*-dérivé, en faible proportion il est vrai. — *B.*, 1903, 36, 3893-3902 ; [9/11]. Chem. Inst. Greifswald. (*G. Laloue*.)

H. Thoms, *Distillation des éthers phénoliques en présence de poudre de zinc*. L'anisol distillé en présence de poudre de zinc fournit du phénol, du benzène, du diphényle et de l'éthylène. — *Archiv der Pharm.*, 1904, 242, 95-98 ; [5/3]. (*H. Leroux*.)

H. Thoms et **A. Biltz**, *Sur les dérivés du safrol et ses rapports avec les éthers phénoliques, l'eugénol et l'asarone*. Les auteurs pour fixer la constitution du safrol partent du dihydrosafrol qui, nitré, fournit le nitro-dihydrosafrol. Ce composé, traité par la méthode de GATTERMANN (action de Al^2Cl^6 sur le nitro-dihydrosafrol dissous dans CS^2), donne naissance, par perte du reste méthylénique, au diphénol : $C^3H^7.C^6H^2(OH)^2AzO^2$. Par méthylation de ce dérivé au moyen du sulfate de méthyle, ils obt. le nitrodihydrométhyleugénol, décrit par THOMS et ZERNICK. De cette transformation, il résulte que la formule de constitution du nitrodihydrosafrol sera :

[Formule : noyau benzénique portant C^3H^7, AzO^2, et O — CH^2 — O]

Par réduction du composé nitré, les aut. préparent l'aminodihydrosafrol, $C^{10}H^{13}O^2Az$, aig. crist. violettes, fusibles à 24° ; par diazotation ils obtiennent le phénol corresp.

Le dinitrodihydrosafrol s'obtient facil. et, à partir de ce composé, le nitroaminodihydrosafrol et le diaminodihydrosafrol. L'introduction d'un troisième groupe AzO^2 dans la molécule n'a pu être réalisée.

L'action de Al^2Cl^6 sur le nitro-dihydrométhyleugénol fournit, par perte d'un groupe CH^3, deux isomères, dont l'un, fusible à 52°, donne par réduction une amine qui, oxydée, fournit la propyl-1-méthoxy-4-benzoquinone (3:6) identique à la quinone obtenue à partir de l'asarone. — *Archiv der Pharm.*, 1904, 242, 85-94 ; [26/2]. (*H. Leroux*.)

R. Beckstroem, *Sur quelques dérivés de l'asarone*. L'asarone, $C^3H^5.C^6H^2.(OH)^3$, oxydée par le permanganate de potassium, donne directement l'aldéhyde corresp. $COH.C^6H^2(OH)^3$, l'aldéhyde

asaronique, dont l'aut. décrit les produits de condensation avec l'acétone, la méthylnonylcétone, l'alcool éthylique.

La dihydro-asarone, par oxydation avec le chlorure de chromyle, se transforme en propyl-1-méthoxy-4-quinone-2:5 déjà décrite.— *Archiv der Pharm.*, **1904**, **242**, 98-104; [26/2]. (*H. Leroux.*)

R. Delange, *Sur le dichlorométhène-dioxypropylbenzène et le carbonate de propylpyrocatéchine.* Le dichlorométhène-dioxypropylbenzène $C^3H^7.C^6H^3\langle{}^{O}_{O}\rangle CCl^2$ s'obtient en traitant par 2 mol. de PCl^5 1 mol. de dihydrosafrol. La réact. commence à froid; on l'active au bain d'huile et on arrête quand tout est liquéfié et qu'il ne se dégage plus de HCl. Par rectification, on retire 2 mol. de PCl^3 et un liq. instable, fumant à l'air, Eb. 10mm. 142-145°. Ce corps réagit sur H^2O en donnant d'abord du carbonate de propylpyrocatéchine, puis l'éther est saponifié avec dégag. de CO^2 et formation de propylpyrocatéchine. En versant le dichlorométhène-dioxypropylbenzène dans l'alcool absolu, il se dégage C^2H^5Cl, et il se produit du carbonate de propylpyrocatéchine. La t. s'élève pendant la réact.; aussi, en laissant aller jusqu'à l'éb. de l'alcool, ce dernier réagit sur le carbonate et donne de la propylpyrocatéchine et du carbonate d'éthyle. Le phénol donne avec production de HCl le diphénoxyméthène-dioxypropylbenzène, éther orthocarbonique phénolique, liq. sirupeux, Eb. 17mm. 256-258°, que les ac. étendus hydrolysent en propylpyrocatéchine, phénol et CO^2. Avec l'anhydride acétique il se forme par double échange du carbonate de propylpyrocatéchine et C^2H^3Cl; l'action de l'ac. acét. est la même, mais H^2O éliminée dédouble une quantité équivalente de chlorure d'acétyle. $COCl^2$ sur la propylpyrocatéchine fournit directement le carbonate diphénolique. Ce corps est un liq., Eb. 13mm. 139-141°, qui réagit sur les amines primaires et secondaires en formant des uréthanes du type : $C^3H^7.C^6H^3(OH)O.CO.Az(R')R$. Le dérivé de l'aniline bout à 142°, celui de paraphénétidine à 122° et celui de la méthylaniline à 110°. — *C. r.*, **1904**, **138**, 423-425; [15/2*]. (*A. Granger.*)

P. Ehrlich et **F. Sachs**, *Préparation de matières colorantes du triphénylméthane au moyen de la bromomagnésium-diméthylaniline comme expérience de cours.* On recouvre de la poudre de Mg d'éther absolu et de bromure d'éthyle; quand la réaction très vive s'est déclarée, on décante le liq., et sur la poudre de Mg ainsi activée on verse une sol. éthérée de bromodiméthylaniline. En chauff. légèr. il se forme du bromure de diméthylaminophénylmagnésium.

Ce corps se prête très bien à la démonstration de la constit. et de la genèse des mat. col. du triphénylméthane. En y ajoutant une sol. éth. de la cétone de Michler, on obt. un ppté qui, acidifié par HCl, fournit le violet de méthyle ou hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol rouge violacé; avec un éther benzoïque, il se forme le vert malachite. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4296-99; 29/12, [10/12]. Frankfurt-a.-M., K. Inst. für experim. Therapie. (*L.*)

C. Renz et **K. Lœw**, *Réactions de condensation de l'aldéhyde cinnamique et de l'aldéhyde protocatéchique.* L'ald. cinnamique, chauffé en tube scellé avec la quinaldine à 150°, fourn. un corps $C^{19}H^{15}Az$. crist. en feuillets jaune clair, F. 117°; avec la quinaldine, l'ald. protocatéchique donne le corps $C^{17}H^{13}AzO^2$, feuillets dorés, F. 249°. Enfin, avec la lépidine, l'ald. protocatéchique donne des aig. microsc. F. 245°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4330-32; 29/12, [9/12]. Breslau, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

K. Auwers, *Note sur quelques oxycétones aromatiques.* Le phénétol et l'éth. éthylique du p-crésol sont condensés avec les chlorures d'ac. d'après la méth. Friedel et Crafts, et les éthers phénoliques obtenus sont ensuite saponifiés avec $AlCl^3$ d'après Gattermann. Pour cette dernière opération, les éth. sont dissous dans 3 fois leur poids de CS^2 et chauffés pend. 8h. à 60-70° avec la 1/2 de leur poids de $AlCl^3$ pulv. Les comb. doubles de Al formées sont ensuite décomposées par HCl très dilué, les cétones sont extraites à l'éth. et débarrassées au moyen de NaOH des autres parties non saponifiées. On termine leur purification soit par diverses recristallisations, soit par distillation dans le vide. La *p-oxyisovalérophénone*, $HO.C^6H^4.CO.C^4H^9$, crist. dans l'éth. en prismes rhomb., F. 97-98°, fac. sol., sauf dans l'éth. de pétr. et la ligroïne. La *p-oxypalmitophénone*, $HO.C^6H^4.CO.C^{15}H^{31}$, est en aig. F. 78°. La *3'-nitro-4-oxybenzophénone*, $HO.C^6H^4.CO.C^6H^4.AzO^2$, crist. dans l'alc. en prismes jaunâtres F. 173°; fac. sol., sauf dans la ligroïne. La *1'-nitro-4-éthoxybenzophénone*, $C^{15}H^{13}O^4Az$, est en prismes j. foncé, F. 115°. La *3-méthyl-6-oxypropiophénone*, $(CH^3)(OH)C^6H^3.CO.C^2H^5$, a pour F. 2° et pour Eb.22 135-140°. Le dérivé *butyrique* corresp. crist. dans l'alc. dilué en prismes rhomb. de F. 34°; il est fac. sol. La *3-méthyl-6-éthoxy-n-butyrophénone*, $C^{13}H^{18}O^2$, forme une huile dont Eb.100 = 205°. La *3-méthyl-6-oxybenzophénone* $(CH^3)(OH)C^6H^3.CO.C^6H^5$ est en paillettes j., F. 84°; fac. sol. La *3-méthyl-6-oxy-4'-nitrobenzophénone* a pour F. 142-143°; elle est en tables j. peu sol. alc.; sol. autres solv. — *B.*, **1903**, **36**, 3890-3892; [9/11]. Lab. Univ. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

R. Cinsa, *Action du pentasulfure de phosphore sur la benzophénonoxime.* En faisant bouillir avec réfrigérant à reflux le pentasulfure de phosphore en sol. dans CS^2 avec la benzophénonoxime, il se forme une substance $C^{26}H^{20}O^2S$ qui fond à 86°. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 102-104; 20/2. Sassari, Inst. techn. (*Rossi.*)

J.-F. Eykman, *Sur la condensation de l'acétophénone avec l'éther malonique.* L'acétophénone donne avec l'éther malonique en présence d'éthylate de Na un ac. dicarbonique $C^{12}H^{14}O^5$, se déc. à la fusion vers 140° en donnant $C^{11}H^{14}O^3$, F. 78°,5. L'aut. décrit les éthers éthyliques et les dér. phé-

nylhydraziniques de ces deux ac. L'ac. dicarbonique est l'ac. phénacylmalonique à groupement C^6H^5 dans une chaîne latérale. L'aut. discute la position de ce groupement, et term. son mém. par l'étude de la réfract. et la dispersion mol. d'une série de comp.— *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 349-372; 26/3. [Fév.]. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

M. Scholtz et **L. Huber**, *La façon de se comporter de la p-aminoacétophénone vis-à-vis des aldéhydes*. La plupart des aldéhydes aromatiques réagissent avec la p-amino-acétophénone en solut. alcool. et après addit. de KOH alcool. d'après l'équat. : $2C^6H^5.CHO + AzH^2.C^6H^4.CO.CH^3 = C^6H^5.CH:Az.C^6H^4.CO.CH:CH.C^6H^5 + 2H^2O$. Cette réact. fut observée avec les ald. suiv. : benzoïque, toluylique, cuminique, cinnamique, anisique, pipéronal, enfin m- et p-nitrobenzoïques. L'ald. salicylique au contraire, l'ald. p-oxybenzoïque et la vanilline, qui contiennent chacun un groupe phénolhydroxylique, réagissent aussi sans la présence de KOH.

Nous ne pouvons reproduire ici les nombreux produits de condensation obtenus par les aut.; ajoutons seulement que la condensation entre le groupem. aminé et le groupem. aldéhydique est facilem. réversible sous l'act. des acides, si bien qu'il peut se former des comb. qui sont isomères des produits de condensat. obtenus en solut. neutre, d'après : $C^6H^5.CH:Az.C^6H^4.CO.CH:CH.C^6H^5 + H^2O = AzH^2.C^6H^4.CO.CH:CH.C^6H^5 + C^6H^5.CHO$. — *B.*, 1904, 37, 390-397; [27/1]. Pharm. Abt. d. chem. Univ. Lab. Greifswald. (*G. Laloue.*)

Friedrich-J. Alway, *Sur les acides nitrosobenzoïques.* (*Communications provisoires.*) L'aut. a publié récemment un mode d'obtention des éth. d'ac. nitrosobenzoïques (*B.*, 36, 2312); il décrit maintenant un mode de préparat. des ac. nitrosobenzoïques, mode un peu différent de l'autre parce que les ac., au contraire de leurs éth., ne sont pas entraînables avec la vapeur d'eau. Pour préparer l'*ac. p-nitrosobenzoïque*, $AzO.C^6H^4.COOH$, on additionne une solut. alcoolique d'ac. p. nitrobenzoïque de 6 molec. d'ac. acétique, puis on ajoute par petites portions 2 at. de Zn en poudre. On verse la solut. j. d'ac. p-hydroxylaminobenzoïque ainsi obtenue dans une solut. refroidie de Fe^2Cl^6 à 10 %, puis on chauffe à 45°. On sépare le ppté par filtrat. et on le fait bouillir avec de l'alcool qui dissout l'ac. p-nitrosobenzoïque. C'est une poudre crist. j. se colorant fortement à 250°, mais sans fondre; très peu sol. dans l'alc. ch., l'ac. acét., le bzn. et l'acétone; soluble cepend. dans l'alc. ch. lorsqu'il vient d'être préparé.

La préparat. de l'*ac. m-nitrosobenzoïque* s'effectue de façon tout à fait analogue; celui-ci forme une poudre crist. blanche. La même méthode fournit aussi l'*ac. m-nitrosocinnamique.* — *B.*, 1904, 37, 333-335; [18/1]. Chem. Lab. d. Nebraska Wesleyan Univ. University Place, U. S. A. (*G. Laloue.*)

W. Borsche et **E. Böcker**, *Sur la constitution des acides purpuriques aromatiques.* IV. *Synthèse du 3:5-dinitro-2-oxytolunitrile-4.* Les aut. partent de la 4-cyano-o-toluidine, qui, par diazotation, puis ébull., est transf. en 4-cyano-o-crésol. Celui-ci, par une nitration énergique, fournit le 3:5-dinitro-2-oxytolunitrile-4, F. 148°. Or ce corps est isomère ou identique avec le nitrile que Borsche et Locatelli ont obt. par oxydation du dinitro-o-crésolpurpurate. Il en résulte que, dans la form. de ce dernier par act. de KCAz sur le dinitro-o-crésol, l'at. d'H qui est remplacé par CAz est celui qui se trouve entre les 2 groupes nitro. — *B.*, 1903, 36, n° 17, 4357-61; 29/12, [9/12]. Göttingen, chem. Inst. der Univ. (*L.*)

C. Ulpiani et **U. Ciancarelli**, *Préparation des thioacides aromatiques et de leurs amides.* Mémoire paru aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [11], 219-228 (*Rép.*, 1904, 4, 38-39). — *G.*, 1904, 34, [1], 161-173; 22/3; [17/10.03]. (*Rossi.*)

Th. Paradies, *Sur les dérivés du phénylaminoacétonitrile.* Le phénylaminoacétonitrile, traité par une sol. alcool. de H^2S, fournit la phénylaminothioacétamide, $C^6H^5.AzH.CH^2.C(SH):AzH$, F. 165°. Le même nitrile, dissous dans l'alcool absolu et traité par un cour. de HCl gaz., donne naissance à l'éther phénylamido-acétimidoéthylique $C^6H^5.AzH.CH^2.C(OC^2H^5):AzH$, Éb. 115-117° sous 60mm. Enfin, le nitrile, traité par l'hydroxylamine et la soude, se transforme en phénylaminoéthénylamidoxime, $C^6H^5AzH.CH^2.C(AzH^2):AzOH$, F. 147-148°. De nombreuses tentatives de fermeture de la chaîne chez ces dérivés n'ont donné aucun résultat. — *B.*, 1903, 36, n° 17, 4302-05; 29/12, [25/11]. Frankfurt-a.-M., Chem. Lab. des Physik. Vereins. (*L.*)

Franz Sachs et **Al. Ludwig**, *Action des combinaisons organiques du magnésium sur les phtalimides alkylés.* La publication de Béis (*C. r.*, 137, 575) et celle de Bouveault (*C. r.*, 137, 987) obligent les aut. à publier les premiers résultats obtenus par eux-mêmes en effectuant l'étude de l'action citée plus haut. Ces résultats concordent bien avec ceux obtenus par les chimistes français. La réaction, qui théoriquement peut s'opérer selon trois types différents, a presque dans tous les cas examinés eu lieu suivant le schéma que voici :

$C_6H_4<(CO)(CO)>AzCH^3 \rightarrow C_6H_4<(C(OH)(CH^3))(CO)>Az.CH^3 \rightarrow C_6H_4(CO.CH^3)(COOH)$

qui montre qu'une seule moléc. de comb. Mg se fixe à la manière habituelle à un groupem. carbonylique du phtalimide mis en jeu. — La scission des produits d'addition obtenus, provoquée par HCl, donne naissance à des ac. o-acylbenzoïques, généralement déjà connus. Quelques-uns des prod. d'addition obtenus sont très instables, peut-être grâce au voisinage de groupes hydroxyliques

et d'Az du groupe amino au même at. de carbone. Suit la partie expérimentale. — *B.*, **1904**, **37**, 385-390 ; [27/1]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Richard Willstätter et **Walter Kahn**, *Sur quelques bétaïnes aromatiques* (IIe *Commun. sur les bétaïnes*). On trouvera dans ce mémoire la description de quelques différences, intéressantes au point de vue purement théorique, entre les dérivés méthyliques de l'ac. anthranilique et ceux des ac. m- et p- aminobenzoïques. — *B.*, **1904**, **37**, 401-417 ; [25/1.] Chem. Lab. der Kgl. Akademie d. Wissenschaften, München. (*G. Laloue.*)

A. Béhal, *Sur un isomère du bornéol, l'alcool campholénique, et quelques dérivés campholéniques.* L'alcool campholénique se prépare à partir du campholénate d'éthyle. Quand on réduit ce corps par Na, le rendement n'augmente pas au delà de 50 °/₀ en ajoutant plus de 2^mol. Na. La moitié de l'ac. se retrouve inaltérée. L'aut. suppose qu'il se forme du campholénate de campholényle. Le β-campholénol isomère du bornéol est un liq. de faible odeur camphrée, Eb. 215-216°, $D_0 = 0{,}9231$, αN_D à $20° = 1{,}47101$. Il fournit, avec l'anhydride mixte formique-acétique, un éther formique, Eb. 215-216°, $D_0 = 0{,}98$, N_D à $20° = 1{,}45742$. Il donne avec l'anhydride acét. un éther, Eb. 228-229°, et avec l'anhydride butyrique un éther, Eb. 252-254°. La formule du β-campholénol est :

```
 CH3  CH3
    \/
    C
   / \
H2C   C — CH3
 |    ||
H2C———C — CH2 — CH2OH
```

Sous l'influence de l'éb. prolongée avec H_2SO_4 (6 °/₀ en volume), l'alcool campholénique donne l'oxyde de campholényle $C_{10}H_{18}O$, Eb. 180-182°, $D_0 = 0{,}9303$, N_D à $19° = 1{,}46071$.

L'hydrogénation de la campholénolactone inactive par le procédé Bouveault et Blanc donne un glycol $C_{10}H_{20}O_2$, le β-campholanediol, F. 145°. — *C. r.*, **1904**, **138**, 280-282 ; [1/2*], et *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 179-85 ; 20/2. Paris, Ecole de Pharmacie. (*A. Granger.*)

J. Minguin, *Ethylidène-camphre. Acide éthylhomocamphorique.* L'éthyl camphocarbonate de méthyle, saponifié par KOH alcoolique, donne l'éthylcamphre, Eb. 10^mm. 107-110°, $\alpha_D + 40°$. En solut. dans CS_2 l'action de Br donne l'éthylmonobromocamphre, en opérant à 100° en tubes scellés, Eb. 10^mm. 115-200° avec décomp. partielle. KOH alcoolique enlève HBr et donne l'éthylidène-camphre, Eb. 10^mm. 110-115°, $\alpha_D + 113°$. En même temps il se forme du camphre éthylé dans la saponification de l'éthyl-campho-carbonate de méthyle, ou bien encore suivant la t. de la réact., de l'ac. éthylcamphocarbonique ou encore de l'ac. éthylhomo-camphorique. Ce dernier crist. nettement dans l'éther, F. 135-140°, $\alpha_D + 39°{,}65$. L'auteur lui ajoute la caractéristique (β) par analogie avec l'ac. méthylhomo-camphorique β. — *C. r.*, **1904**, **138**, 577-579 ; [29/2*]. (*A. Granger.*)

G. Komppa, *La synthèse complète de l'acide camphorique et de l'acide déhydrocamphorique.* L'aut. part de l'ac. apocamphorique, dont il a fait précéd. la synthèse (*B.*, **1901**, **34**, 2472). L'ac. dicétoapocamphorique, traité par Na et CH_3I, fournit, entre autres, l'éther méthylique de l'ac. dicétocamphorique, qui est isolé au moyen de son sel de cuivre. Cet éther, F. 85-88°, en sol. alcaline, traité par l'amalgame de Na et un cour. de CO_2, fournit l'ac. dioxycamphorique. Celui-ci, réduit par HI et P amorphe, donne l'ac. déhydrocamphorique racémique, qui traité par HBr se transforme en un ac. β-bromocamphorique. Par réduction, ce dernier donne une huile, qui est convertie par l'action du chlorure d'acétyle en anhydride camphorique, F. 217-219°, d'où l'on régénère l'ac. camphorique droit, F. 200-202°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4332-35 ; 29/12, [8/12]. Helsingfors, Lab. des Polyt. (*L.*)

J.-W. Brühl, *Nouveaux essais sur l'acide camphocarbonique* (VIII). I. *Benzoylation du camphocarbonate de méthyle.* Par la poudre de Na et le chlorure de benzoyle, par la méthode de Schotten-Baumann et par la méth. à la pyridine, on obt. touj. l'O-benzoate $C_8H_{14}\langle{}^{C.CO_2CH_3}_{C.O.C_7H_5O}$ (les deux C reliés par ‥), en tables rhombiques, F. 58°,5-59°,5.

II. *Benzoylation de l'iodo ou du bromo-camphocarbonate de méthyle.* Par Na et le chlorure de benzoyle, on obt. le l'O-benzoate ; en remplaçant Na par Mg, on obt. du C-benzoate $C_8H_{14}\langle{}^{CH.C_7H_5O}_{CO}$, mais en si faible quantité que la méthode n'est pas pratique.

III. *Acétylation du bromo ou de l'iodo-camphocarbonate de méthyle.* Par l'act. du réact. de Grignard, on obt. l'acétylcamphre $C_8H_{14}\langle{}^{CH.C_2H_3O}_{CO}$, avec passage par un corps intermédiaire $C_8H_{14}\langle{}^{C(C_2H_3O)CO_2CH_3}_{CO}$. Avec le Zn, on n'obt. que le dér. O-acylé.

IV. *Essais d'acylation des acides halogéno-camphocarboniques libres.* Ces essais ont donné un résultat négatif.

V. *Essais de carboxylation de l'iodoformylcamphre.* Les essais ont montré que la C-carboxylation d'un halogéno-acylcamphre est aussi irréalisable que la form. d'un dér. C.-acylé aux dépens d'un ac. halogénocamphocarbonique.

VI. *Carboxylation des dibromo- et diiodocamphres ; nouvelle synthèse de l'acide camphocarbonique.* En faisant réagir Mg sur le dibromo- ou le diiodocamphre dans un courant de CO_2 en sol. éthérée, on obt. avec un bon rendement l'acide camphocarbonique.

VII. *Conclusion.* L'ensemble des rech. de l'aut. montre une grande tendance du camphre à l'énolisation. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4272-94 ; 29/12, [3/12]. Heidelberg. (*L.*)

A.-Mc. Kenzie, *Ethérification de l'acide r-mandélique par le menthol et le bornéol.* L'ac. r-mandélique chauffé avec le l-bornéol donne un mélange d'éthers dont on peut extraire un ac. lévogyre; l'ac. non éthérifié était lévogyre. Soumis à la distill. fract., le *dl*-mandélate de *l*-bornyle donne plusieurs fractions; l'hydrolyse initiale donne un ac. lévogyre, et la finale des résidus d'éthers un ac. inactif.

L'hydrolyse du *dl*-mandélate de *l*-menthyle donne un ac. dextrogyre, d'où l'aut. a extrait l'ac. *d*-mandélique; suivant la quantité d'alcali employée, le *dl*-mandélate de *l*-menthyle fournit un ac. dextrogyre ou lévogyre de l'hydrolyse primitive. — *Proc.*, **1904**, **20**, 41; 27/2 (*Ed. Salles.*)

F.-W. Semmler, *La constitution de la tanacétone* $C^{10}H^{16}O$. L'aut. a préparé un certain nombre de dér. de la tanacétone, dont les réact. confirment la form. (I) qu'il a proposée pour ce corps. La benzylidène-tanacétone s'obt. par condens. du benzaldéhyde avec la tanacétone; Eb. 178° sous 9mm. Elle est oxydée quantitativ. par le permanganate en ac. benzoïque et en un ac. homotanacétone-dicarbonique (II), F. 148°. Celui-ci fournit un anhydride, Eb. 157-158° sous 15mm.

H^2C CH / $(CH^3)^2CH.C$ — CH.CH³ / C — CO / ‖ / CH.C⁶H⁵ (I) → H^2C CH / $(CH^3)^2CH.C$ — CH.CH³ / HOOC — COOH (II) ; H^2C CH / $(CH^3)^2CH.C$ — CH.CH³ / CH — CH.OH / | / $CH^2.C^6H^5$ (III)

En réduisant la benzylidène-tanacétone par Na et l'alcool abs., on obt. un alcool-dihydro-benzylidène-tanacétylique (III), Eb. 181-182° sous 15mm., qui est oxydé par l'ac. chromique en dihydrobenzylidène-tanacétone. Cette dernière, traitée par l'hydroxylamine et réduite, donne une dihydrobenzylidène-tanacétylamine, Eb. 185-190° sous 25mm.. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4367-72; 29/12. Greifswald. (*L.*)

A. Haller et **A. Guyot**, *Action du bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone. Dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé-γ-diphénylé symétrique.* Les recherches effectuées par les aut. sur les produits de condensation du tétraméthyldiaminodiphényloxanthranol avec bzn., le toluène, l'anisol, le phénétol, ainsi que celles relatives à la formation du vert phtalique aux dépens du même oxanthranol substitué, les ont conduits à chercher à produire le corps deux fois carbinol et non substitué dans ses noyaux phényliques correspondant à l'ensemble de ces composés. Dans un ballon, sec et surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit 24gr. de Mg en poudre avec 400cc. d'éther anhydre, un fragment de I et, par petites portions, 165gr. de monobromobenzène. Quand tout Mg est combiné, on ajoute en plusieurs fois 160gr. d'anthraquinone, en suspension dans 600cc. d'éther anhydre. Le contenu du ballon se transforme en une masse pâteuse que l'on sépare par décantation de l'éther et que l'on décompose par H^2O aiguisée par HCl. Il se forme une masse jaune qui renferme de l'anthraquinone et le produit cherché. Une série de traitements avec l'alcool méthylique permet d'isoler des aiguilles incolores de $C^{26}H^{20}O^2$ renfermant de l'alcool de cristallisation. Le corps exempt d'alcool est une poudre blanc pur, F. 242° (non corrigé), difficilement sol. dans la plupart des véhicules organiques. Lorsque l'on ajoute à sa solut. acét. une goutte de HCl, il se dépose des paillettes d'un composé qui semble renfermer du Cl. Cette réact. est assez sensible et caractéristique. — *C. r.*, **1904**, **138**, 327-329; [8/2*], Paris, Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

M. Dünschmann, *Sur l'acide anthraquinone-α-monosulfonique.* L'aut. ne trouve pas fondée l'affirmation d'Iljinsky (*B.*, 36, 4194) que par sulfonation l'anthraquinone ne fournit que des ac. β-sulfoniques et montre qu'il peut aussi prendre naiss. dans cette réaction l'ac. α-monosulfonique — en petite quantité il est vrai. — *B.*, **1904**, **37**, 331-333; [28/1]. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning à Höchst a. M. (*G. Laloue.*)

Em. Votocek et **R. Vondracek**, *Sur les constituants sucrés de la solanine et de la convallamarine.* A la suite de la publication de Zeisel et Wittmann (*B.*, **1903**, **36**, 3554), annonçant la découverte, à côté du glucose et du rhamnose, d'un 3e hydrate de carbone dans la solanine, les aut. rappellent qu'ils ont précéd. isolé ce sucre à l'état de méthylphénylhydrazone, F. 187° (*Z. für Zucker. Ind. in Böhmen*, **1902**, **27**, nos 5 et 6). Le même sucre existe aussi dans les prod. d'hydrolyse de la convallamarine. Ce n'est autre que le *d*-galactose, qui a été identifié par ses propriétés. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4372-73; 29/12, [10/12]. Prague, Chem. Lab. der. k. k. boehm. techn. Hochschule. (*L.*)

A. Müther et **B. Tollens**, *Sur les produits de l'hydrolyse du fucus, de la laminaria et de la mousse de Carragheen.* Ces recherches ont surtout pour but de vérifier si le *fucusol*, qui est le produit le plus important de cette hydrolyse, est réellement un mélange de furfurol et de méthylfurfurol ainsi que cela a été prétendu par Bieler et Tollens, par Maquenne et par Oliveri-Peratoner. — *B.*, **1904**, **37**, 298-305; [4/1]. Göttingen. (*G. Laloue.*)

A. Müther et **B. Tollens**, *Sur le fucose et l'acide fuconique. Etude comparative des propriétés de ces corps avec celles du rhodéose et de l'acide rhodéonique données par* Votocek. Les différences des propriétés sont enseignées dans des tableaux faciles à consulter. — *B.*, **1904**, **37**, 306-311; [4/1]. Göttingen. (*G. Laloue.*)

A. Müther et **B. Tollens**, *Sur quelques hydrazones et leurs points de fusion.* — *B.*, **1904**, **37**, 311-315; [4/1]. Göttingen. (*G. Laloue.*)

W. Goodwin et **B. Tollens**, *Sur la composition du furfurolphloroglucide*. — *B.*, **1904**, **37**, 315-319; [4/1]. Agric. Chem. Lab. Univ. Göttingen. (*G. Laloue.*)

A. Tschirch et **L. Reuter**, *Sur le mastic*. Les aut. ont isolé du mastic, résine fournie par le *Pistacia lentiscus*, les principes suivants. L'ac. α-masticinique, $C^{23}H^{36}O^{4}$, pptant de ses sol. par l'acétate de plomb; l'ac. β-masticinique, isomère, non pptable par l'acétate de plomb, obtenus tous deux par agitation de la sol. éthérée de résine avec une sol. de carbonate d'ammoniaque.

L'ac. masticolique, cr [illegible]., $C^{23}H^{36}O^{2}$, et les ac. α et β-masticonique $C^{32}H^{48}O^{4}$, isolés par traitement de la sol. éthérée de résine avec une sol. de soude à 1 %.

Une résine insoluble dans l'alcool, la masticorésine ou masticine, $C^{35}H^{56}O^{4}$, et une huile essentielle. — *Archiv der Pharm.*, **1904**, **242**, 104-110; [5/3]. (*H. Leroux.*)

F. Angelico et **E. Calvello**, *Sur quelques transformations des nitrosopyrrols*. En traitant le diméthylpyrrol asymétrique par le nitrite d'amyle en présence de sodium, on obtient une substance cristalline jaune rougeâtre, qui est le *sel de sodium du β-isonitroso-α-β'-diméthylpyrrol*,

```
CH³.C———C=AzONa
    ||    |
    HC    C.CH³
     \   //
       Az
```

. L'ac. corresp. n'a pas été isolé, parce qu'il est très instable. De même, en employant le diméthylpyrrol symétrique, on obtient le *sel de sodium du β-isonitroso-αα'-diméthylpyrrol*,

```
    HC———C=AzONa
    ||    |
 CH³.C    C.CH³
     \   //
       Az
```

, qui ppte de la sol. alcoolique par addition d'éther, en aig. jaunes très instables et déliquescentes. Par l'action de l'hydroxylamine sur ce composé, à froid et en sol. aqueuse, il se forme une *trioxime*, $CH^3.C(AzOH).C(AzOH).CH^2.C(AzOH).CH^3$ qui se sépare de l'alcool en cristaux blancs, F. 159°, et qui, traitée par le chlorure de benzoyle en sol. alcaline suivant la méthode de Baumann et Schotten, forme un *dérivé tribenzoylé*, $CH^3.C(AzOCOC^6H^5).C(AzOCOC^6H^5).CH^2.C(AzOCOC^6H^5)CH^3$, poudre blanche crist. qui se décompose à 180°. La trioxime est sol. à froid dans l'ac. sulfurique dilué; lorsque l'on chauffe cette sol., elle se décompose avec formation d'hydroxylamine et séparation d'une substance qui crist. de l'éther de pétr. en aig. blanches, F. 117°, et qui a la composition $C^6H^8Az^2O^2$. Elle est sol. dans les alcalis., et donne un *dérivé benzoylé* $C^{13}H^{12}Az^2O^3$, qui, crist. du bzn bouillant, fond à 180-181°; avec l'isocyanate de phényle, elle donne un composé $C^{13}H^{13}Az^3O^3$, F. 178-180°. Par l'action prolongée de l'ac. sulfurique sur la substance F. 117°, il se forme, avec séparation d'une autre mol. d'hydroxylamine, un composé cétonique qui a la composition $C^6H^7AzO^2$; c'est une huile incolore qui bout à 177° et crist. par le refroid. en écailles F. 22°. Ce nouveau composé donne, avec l'iode et KOH, de l'iodoforme; et avec la p-nitrophénylhydrazine, une *p-nitrophénylhydrazone*, $C^{12}H^{12}Az^4O^3$, F. 235° avec décomposition.

D'après les aut., la substance $C^6H^8Az^2O^2$ aurait une constitution représentée par une des deux formules suivantes :

```
CH³ — C — C = CH — C — CH³              CH³ — C — C — CH = C — CH³
      ||   |         ||          ou           ||   ||        |
   HO.Az   O ———————— Az                   HO.Az   Az ——————— O
```

tandis qu'à la substance $C^6H^7AzO^2$ on devrait attribuer une des formules correspondantes :

```
CH³ — CO — C = CH — C — CH³             CH³ — CO — C — CH = C — CH³
           |         ||          ou                ||        |
           O ———————— Az                           Az ——————— O
```

— *G.*, **1904**, **34**, [1], 38-50; 20/2 : [21/9.03]. Palerme, Lab. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

W. Borsche, *Sur la constitution de l'acide coumarilique*. L'aut. arrive à cette conclusion que les acides coumarilique (form. I) et coumarique (form. II) possèdent la même structure et doivent

```
(I)  [C⁶H⁴]———— C.H          (II)  [C⁶H⁴]——— C.H
       |          ||                  |          ||
       OH    HOOC.C.H                 OH    H.C.COOH
```

être considérés comme les deux formes stéréoisomères possibles de l'ac. o-oxyphénylacrylique. — *B.*, **1904**, **37**, 346-348; [25/1]. Chem. Univ. Lab. Göttingen. (*G. Laloue.*)

G. Woker, **St. von Kostanecki** et **J. Tambor**, *Synthèse de la 3:4-dioxyflavone*. En condensant l'éther diméthylique de la gallacétophénone avec le benzaldéhyde, les aut. ont obt. la 2'-oxy-3':4'-diméthoxychalcone $(CH^3O)^2C^6H^2(OH)CO.CH:CH.C^6H^5$, F. 110°, dont le dér. acétylé et dibromé, traité par KOH alcool., fournit la 3:4-diméthoxyflavone, F. 151°; qui est ensuite facil. déméthylée par ébull. avec HI. La 3:4-dioxyflavone crist. en aig. blanc jaunâtre, F. 239°, sol. en jaune dans les alcalis. Par réduct. du dér. méthoxy, on obt. la 3:4-diméthoxyflavanone, F. 115°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4235-44; 29/12, [3/12]. Berne, Lab. de l'Univ. (*L.*)

C. Renz et **K. Loew**, *Sur l'α-méthylindol*. L'α-méthylindol se cond. facil. avec la plupart des ald. gras et aromatiques. Il donne : avec l'ald. propionique, un comp. crist., $C^{21}H^{22}Az^2$, F. 100°; avec

l'ald. isobutyrique, un comp. $C^{22}H^{24}Az^{2}$, crist. en tables prism. incol., F. 207°; avec le furfurol, un comp. crist., $C^{23}H^{20}Az^{2}O$, F. 220°; avec l'ald. p-toluylique, un comp. $C^{26}H^{24}Az^{2}$, crist. en prismes jaunes tétragonaux, F. 217-218°; avec l'ald. salicylique, un comp. $C^{25}H^{22}Az^{2}O$, en tables blanches, F. 230-231°; avec le pipéronal, un comp. $C^{26}H^{22}Az^{2}O^{2}$, F. 213°.

La condens. a lieu toujours entre 2 mol. d'α-méthylindol et 1 mol. d'aldéhyde; la constitution des prod. est: $AzH\left\langle\begin{matrix}C^{6}H^{4}\\C(CH^{3})\end{matrix}\right\rangle C.CH(X).C\left\langle\begin{matrix}C^{6}H^{4}\\C(CH^{3})\end{matrix}\right\rangle AzH$. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4326-30; 29/12, [9/12]. Breslau, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

Martin Freund, *Sur des matières colorantes dérivées de l'indol.* L'aut. fait remarquer qu'en collaborat. avec G. Lebach (*B.*, 36, 308) il avait déjà obtenu les comb. décrites récemment par Renz et Lœw (*B.*, 36, 4326). Ces comb. sont celles obtenues par condensation des aldéhydes avec le méthylcétol. L'aut. décrit une nouvelle série de ces composés obtenue depuis par Lebach et il se réserve l'étude d'ensemble de ces produits et des matières colorantes qui en dérivent. — *B.*, **1904**, **37**, 322-323; [20/1]. Chem. Lab. des phys. Vereins, Frankfurt-a/M. (*G. Laloue.*)

Carl Bülow et **Const. Sautermeister**, *La synthèse de la résacétéine de* Nencki-Sieber. Dans les *B.*, 36, 730, Bülow a montré à la suite d'une étude analytique approfondie que la *résacétéine* préparée par Nencki et Sieber (*J. pr.*, [2], 23, 541) est un dérivé benzopyranolique et que par suite elle devait être considérée comme étant le *2-(2′:4′-dioxyphényl)-4-anhydrométhyl-7-oxy-1:4-benzopyranol*).

[Schéma: résorcine (HOC, CH, C–OH, CH, HC, CH) + OH–C(—C₆H₃(COC²H⁵)(OC²H⁵))=CH–CO.CH³ = HOC…C.C⁶H³(OC²H⁵)², CH, C : CH², CH, O + 2H²O]

$$C^{6}H^{4}(OH)^{2} + C(OH)(C^{6}H^{3}(OC^{2}H^{5})^{2})=CH.CO.CH^{3} = C^{9}H^{5}O(OH)(C^{6}H^{3}(OC^{2}H^{5})^{2})(:CH^{2}) + 2H^{2}O.$$

Les aut. sont arrivés maintenant à donner une nouvelle preuve en faveur de l'exactitude de cette manière de voir en réalisant la synthèse d'un dérivé de la résacétéine à partir de la 2:4-diéthoxybenzoylacétone et de la résorcine. Le produit, dont la format. a lieu d'après l'équation ci-dessus, doit, bien entendu, être ensuite désalkylé. Pour la partie expérimentale, qui est très longue, nous renvoyons à l'original. — *B.*, **1904**, **37**, 354-368; [25/1]. Chem. Lab. Univ. Tübingen. (*G. Laloue.*)

R. Fosse, *Nouveaux phénols dinaphtopyraniques.* En copulant les sels de dinaphtopyryle avec les trois crésols on obtient: l'orthocrésyl-dinaphtopyrane, F. 232-233°, et les dérivés méta, F. 215°, et para, F. 249-250°. L'aut. a préparé les éthers acét. des dérivés ortho F. 240° et para F. 232°. Le dérivé méta forme facilement des combinaisons moléculaires avec les différents solvants: alcool, acétone, ac. acét. — *C. r.*, **1904**, **138**, 282-284; [1/2*]. (*A. Granger.*)

R. Fosse, *Copulation des sels de dinaphtopyryle avec les amines aromatiques di-alcoylées.* Les sels de dinaphtopyryle réagissent sur les amines aromatiques dialcoylées pour donner de nouvelles bases, résultant de la substitution du radical dinaphtopyryle à 1 at. de H de l'amine cyclique. En broyant du bromure de dinaphtopyryle avec de la diméthylaniline, la masse prend une teinte violette. On lave à l'alcool pour enlever l'excès de diméthylaniline. On a un résidu blanc, que l'on débarrasse de Br par traitement à chaud aux alcalis dilués. Il reste du diméthylaminophényldinaphtopyrane crist., blanc, sol. dans bzn., chlf., ac. acét., F. 207-208°. HCl ne le dissout pas, mais est fixé par ce corps. Ce produit s'obtient aussi par action en solut. acét. de 1 mol. de diméthylparaaminobenzaldéhyde, 2 mol. de naphtol β et d'un peu d'anhydride acétique et $H^{2}SO^{4}$. En opérant avec la diéthylaniline, on obtient de même le diéthylaminophényldinaphtopyrane, F. 230-231°. — *C. r.*, **1904**, **138**, 575-577; [29/2*]. (*A. Granger.*)

H. et **A. Euler**, *Sur la formation d'osotriazols hydrogénés.* Le sel d'Am de l'éther γ-isonitroso-β-nitrosaminocrotonique $AzH^{4}O.Az:CH.C(AzH.AzO):CH.CO^{2}C^{2}H^{5}$ (voyez *B.*, **1903**, **36**, 4246) est réduit par Zn et l'ac. acétique avec fermeture de la chaîne et production de 4-carbéthoxy-méthylène-1:2-dioxytriazolidine ou éther dioxy-triazolidine-acétique:

$$\begin{matrix}H^{2}C & \text{———} & C:CH.CO^{2}C^{2}H^{5}\\ | & & |\\ HO.Az.Az(OH).AzH & & \end{matrix}$$

Par ébull. avec HCl conc. sous pression, cet éther se sapon. en perd. une mol. d'eau et en formant la 4-carboxy-méthylène-1-oxytriazoline ou ac. oxytriazoline-acétique

$$\begin{matrix}H^{2}C & \text{——} & C:CH.CO^{2}H\\ | & & |\\ HOAz.Az:Az & & \end{matrix}$$

F. 184-185°. — *B.*, **1903**, **36**, n° 17, 4253-56; 29/12, [25/11]. Stockholm, Högskola. (*L.*)

L. Maquenne et **L. Philippe**, *Recherches sur la ricinine.* La ricinine a été extraite du tourteau de ricin commercial, par épuisement méthodique à $H^{2}O$ bouillante et concentration à l'état de sirop que l'on épuise à son tour par l'alcool. Le liquide est évaporé dans le vide et le résidu est repris par le chlf. On purifie par crist. dans chlf. alcoolique et dans $H^{2}O$. La ricinine à l'état de pureté a pour formule $C^{8}H^{8}Az^{2}O^{2}$.

La solut. alcaline, additionnée de HCl, ppte de l'ac. ricininique, $C^{7}H^{6}Az^{2}O^{2}$. Cet ac. se dédouble quand on le chauffe en tubes scellés avec cinq fois son poids de HCl fumant à 150°. Il se forme

AzH^4Cl et un corps complexe $C^6H^7AzO^2.HCl + 2H^2O$, F. 65°-70°, et F. 155°-160° quand il a été déshydraté dans l'étuve à 110°. L'ac. ricininique est probablement le dérivé d'une iminométhylpyridine; la ricinine et ses produits de dédoublement sont à considérer comme des combinaisons cycliques. L'ac. ricininique et la ricinine seraient :

```
          C —— AzH                      C —— AzH
        //   \\   /                   //   \\   /
    CH        C                   CH        C
    ||        |                   ||        |
CH³ — C        C — CO²H       CH³ — C        C — CO²CH³
      \\     //                     \\     //
         Az                            Az
```

sous réserve des positions attribuées aux groupes constituants. — *C. r.*, **1904**, **138**, 506-508; [22/2*]. Paris, Museum d'hist. nat. (*A. Granger.*)

Gadamer et **Amenomiya**, *Sur les fonctions optiques des atomes de carbone asymétriques dans l'ecgonine*. Les auteurs ont déjà indiqué (*Archiv der Pharmazie*, **1901**, **239**, 603-672) que, parmi les quatre atomes de C asymétriques (1), (2), (3), (4) de l'ecgonine :

```
       (2)        (3)
CH² — CH ———— CH — COOH
|      |         |
|     Az.CH³    CH — OH  (4)
|      |         |
CH² — CH ———— CH²
       (1)
```

(1) entraînait le pouvoir rotatoire dextrogyre, (2) lévogyre; la fixation des fonctions optiques des carbones (3) et (4) n'avait pas été déterminée. Par l'intermédiaire de l'anhydroecgonine, dont les aut. fixent la formule :

```
       (2)       (3)                              (2)
CH² — CH ———— CH — COOH              CH² — CH ———— C — COOH
|      |         |                   |      |        ||
|     Az.CH³    CH       au lieu de  |     Az.CH³   CH
|      |         ||                  |      |        |
CH² — CH ———— CH                     CH² — CH ———— CH²
       (1)                                  (1)
```

et de ses dérivés, ils concluent pour l'ecgonine-*l* que les carbones (3) et (4) sont lévogyres, tandis que pour l'ecgonine-*d*, de Willstaetter, plus exactement désignée maintenant ψ-ecgonine-*d*, le carbone (3) est lévogyre, (4) dextrogyre. — *Archiv der Pharmazie*, **1904**, **242**, 1-16; [26/1]. (*H. Leroux.*)

M. Freund, *Contribution à l'étude de la cotarnine. Action du réactif de* Grignard *sur cette dernière*. L'aut., en faisant réagir $MgCH^3I$ sur l'hydrocotarnine, a obt. l'α-méthylhydrocotarnine, $C^{13}H^{17}AzO^3$, liquide visqueux, sol. dans l'éther et donnant avec les ac. des sels bien crist. — *B.*, **1903**, **36**, 4257-59; 29/12, [3/12]. Frankfurt-a.-M., Chem. Lab. des Phys. Vereins. (*L.*)

V.-V. Vorms, *Sur les albumines de l'œuf du freux*. Les résultats des recherches de l'aut. sur les albumines de l'œuf du freux peuvent se résumer ainsi :

1° Le blanc de l'œuf du freux est formé : a) d'une albumine insol. dans la sol. à demi saturée de $SO^4(AzH^4)^2$ (non encore étudiée); b) d'une matière albuminoïde facilement sol. dans la sol. à demi saturée de $SO^4(AzH^4)^2$; celle-ci est beaucoup plus abondante que la première;

2° La partie sol. dans la sol. à demi saturée de $SO^4(AzH^4)^2$ est formée de trois albumines, dont l'une se dépose de la sol. contenant $SO^4(AzH^4)^2$ sous forme de crist. incolores, tandis que les deux autres, plus ou moins colorées, restent amorphes;

3° La const. A (voyez un Mém. récent de Panormof) de ces trois albumines est différente, tant dans la sol. de $SO^4(AzH^4)^2$ à 2 % que dans la sol. de HCl à 0,1 % avant et après chauffage;

4° Ces albumines ont des comp. différentes;

5° Il est possible que l'une de ces albumines soit elle-même un corps complexe, se décomposant déjà lorsqu'on chauffe sa sol. aqueuse. — Ж., **1903**, **35**, 835-845. Kazan, Université. (*Corvisy.*)

John-J. Abel, *Modes de préparation et propriétés d'un produit dérivé de l'épinéphrine*. Lorsqu'à l'épinéphrine ou à ses dérivés l'on ajoute des alcalis, il se développe une odeur rappelant la coniine-pipéridine. L'aut. a pu isoler le composé possédant cette odeur; 10 à 15gr. d'hydrate d'épinéphrine pure $C^{10}H^{13}AzO^3, 1/2H^2O$ sont ajoutés lentement à 60 ou 90cc. d'$AzOH^3$ (D = 1,2). Après dissolut. complète on chauffe au b.-m. jusqu'à ce que le dégt de AzO^2 ait cessé. On élimine la majeure partie de AzO^3H en excès par lavages à l'eau. Le résidu j. paille est constitué par un mélange d'ac. oxalique et du sel de la nouvelle base. Par une série de dissolut. dans l'alc. et de pptions au moyen de l'éth., l'ac. oxalique libre peut être presque totalement éliminé et on a alors la nouv. comb. sous forme d'un dépôt visqueux. On la transforme en *comb. iodochlorée* au moyen de ICl^3 solide. Les crist. ainsi obtenus sont hygroscopiques et possèdent probablem. la form. $C^3H^4Az^2O.HCl.ICl$. — Ils donnent un sel avec $AuCl^3$.

L'aut. indique ensuite les propriétés de la nouvelle comb. $C^3H^4Az^2O$ et pense, quoiqu'elle ne donne pas la réact. de Knorr (comme les autres dérivés du pyrazol) qu'elle appartient au groupe du pyrazol ou de l'imidazol. Enfin l'aut. défend sa formule de l'épinéphrine $C^{10}H^{13}AzO^3$ contre celle $C^9H^{13}AzO^3$ que Pauly et Fürth (*B.*, 36, 2944) avaient précédemment indiquée. — *B.*, **1904**, **37**, 368-381; [18/1]. Pharmakol. Inst. J. Hopkins-Univ. Baltimore. (*G. Laloue.*)

Victor Henri, *Etude théorique de la dissociation de l'oxyhémoglobine. Actions de la concentration et de la température.* — *C. r.*, **1904**, **138**, 572-574 ; [29/2*]. (*A. Granger.*)

BACTÉRIOLOGIE, HYGIÈNE, DÉSINFECTION

H. Desmots, *Production de l'acétylméthylcarbinol par les bactéries du groupe du B. mesentericus.* La glycérine, la mannite, le glucose sont attaqués par les diverses bactéries de ce groupe dans les milieux additionnés de peptone et de carbonate de calcium.

Il se forme de l'ac. acétique, de l'ac. valérianique, peu d'alcool, et de l'acétylméthylcarbinol qui est caractérisé dans les produits passant à la distillation. Ce composé $CH^3.CO.CHOH.CH^3$ réduit la liqueur cupropotassique, donne la réaction de Legal, possède une activité optique levogyre, et se combine à la phénylhydrazine. Il a été obtenu antérieurement par M. Grimbert dans les fermentations produites par le *B. tartricus.* — *C. r.*, **1904**, **138**, 581-83 ; 29/2. *C. r.*, *Soc. Biol.* **1904**, 344-46 ; [4/3]. (*H. Leroux.*)

L. Gaucher, *Sur quelques bactéries chromogènes isolées d'une eau de source.* Microcoques inoffensifs isolés d'une eau de source à 700-800^m. d'altitude. — *C. B. Bakter. u. Parasitenkunde*, 2e Abt. **1904**, 11,731-723, 16/4, Montpellier. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Laborde, *Sur le ferment de la maladie des vins poussés ou tournés.* Il y a dans le vin des ferments filiformes qui sont à la fois des ferm. mannitiques et des ferm. de la tourne. L'influence du milieu est cons. — *A. brasserie*, **1904**, **7**, 84-86 ; 25/2. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Lindet, *Choix d'un antiseptique pour la conservation des échantillons de lait.* Froid, $HgCl^2$, chloroforme, thymol, formol, $K^2Cr^2O^7$. — *Rev. intern. fals.*, **1904**, **17**, 55-56 ; Mars-Avril. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

J. Bordet et **O. Gengou**, *Recherches sur la coagulation du sang.* Les conclusions de ce travail sont les suivantes :

1° A côté du pouvoir de coaguler le fibrinogène, le sérum ou le sang défibriné possèdent encore celui d'accélérer considérablement, dans le plasma dilué auquel on l'additionne, la production du fibrin-ferment aux dépens du pro-ferment propre à ce plasma. La première propriété peut s'exercer même en l'absence de sels calciques, dont la présence est nécessaire pour la manifestation de la seconde ;

2° Le principe doué de ce pouvoir d'exciter la production du ferment ne se rencontre pas dans le plasma salé qu'on vient de diluer dans l'eau distillée ; il apparaît lors de la coagulation. Il est détruit par chauffage à une température voisine de 56° ;

3° La propriété excito-productrice explique diverses particularités du phénomène de la coagulation, notamment le fait que la teneur du plasma dilué en fibrin-ferment, nulle pendant un temps assez prolongé, devient très rapid. considérable lorsqu'on défibrine le liquide au moment où il commence à se coaguler ;

4° Dans le sérum que l'on conserve, le pouvoir de coaguler le fibrinogène en milieu oxalaté s'atténue plus manifestement et plus rapid. que la propriété excito-productrice ;

5° Le froid retarde la coagulation du plasma salé et dilué ; il agit d'abord en ralentissant la transformation spontanée du pro-ferment en ferment actif, ensuite en déprimant l'activité de ce ferment ;

6° La forte concentration saline, qui s'oppose d'une manière absolue, dans le plasma salé, à la production du ferment, contrarie aussi, mais avec moins d'énergie, l'influence coagulante du fibrin-ferment sur le fibrinogène. — *A. Inst. Pasteur*, **1904**, 98-115 ; [25/2]. (*H. Leroux.*)

Ch. Porcher, *Sur l'origine du lactose. Recherches expérimentales sur l'ablation des mamelles.* D'après l'aut. le tissu mammaire en activité est un agent de transformation du glucose, amené par la circulation, en lactose qui sera ultérieurement excrété. — *C. r.*, **1904**, **138**, 833-836 ; [28/3*]. (*A. Granger.*)

D. Vitali, *Action antiseptique et physiologique des persulfates et leur recherche dans les cas d'empoisonnement.* D'après les expériences de l'aut., l'action antiseptique des persulfates est très limitée. Quant à leur action physiologique, ils sont vénéneux, soit en injections stomacales, soit en injections hypodermiques. On ne peut constater leur présence dans le sang ou dans l'urine ; on peut seulement les déceler dans les vomissements ou dans le contenu de l'estomac. Parmi les réactions caractéristiques plus sensibles, l'aut. conseille celle avec le nitrate de strychnine, qui donne un ppté cristallin. — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 5-11 ; Janvier. Bologne, Lab. chim.-pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

Marussia Bakunin et **V. Petitti**, *Recherches toxicologiques sur la morphine.* Voyez le mémoire original. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 1-38 ; 20/2. Naples, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

L.-L. de Koninck, *Sur la détermination du poids spécifique des liquides au moyen de la balance de* MOHR-WESTPHAL. On admet souvent que la balance de MOHR-WESTPHAL donne la D d'un liq.; en réalité, c'est plutôt le *poids spécifique* rapporté à l'eau de la même t. (15°C) que l'on obtient, et encore le résultat admis comme tel, est-il entaché d'une erreur très appréciable. Cette erreur provient de ce qu'il n'est pas tenu compte de la perte de poids du plongeur dans l'air. Il y a un moyen bien simple de faire donner à la balance de MOHR-WESTPHAL des résultats satisfaisants: c'est d'y joindre un poids supplémentaire, égal au poids de l'air déplacé, $p = V \times 0^{gr},001225$; la balance devrait alors être en équilibre dans l'air avec ce poids au crochet du fléau; l'équilibre dans l'eau et dans le liq. à examiner serait obtenu comme avec les app. actuels, mais après enlèvement du petit poids spécial. — *Bl. Soc. chim. Belgique*, **1904**, **18**, 86-89; Février [Janvier]. Liège, Lab. de chim. anal. de l'Université. (*Willenz.*)

A. Smits, *Un nouvel appareil pour déterminer l'augmentation du point d'ébullition.* — *Chemisch Weekblad*, **1904**, **1**, 469-474; 7/5, [Avril], Amsterdam. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Coppalle, *Extracteur de construction simple et facile.* La pièce principale est un entonnoir de verre dans lequel on place le filtre contenant la matière à extraire et dont la douille traverse une plaque de verre. Le tout repose dans une allonge communiquant avec le ballon contenant le solvant et avec un réfrigérant. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 161; Mai. (*G. Reverdy.*)

S.-S. Mereshkowsky, *Un appareil pour l'obtention du gaz hydrogène par voie électrolytique avec réglage automatique de la pression du gaz qui se dégage.* — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, **1904**, **11**, 796-800; 16/4 [3/12/1903]. Bakt. Lab. des bot. Inst. des Kais. mil. med. Akad. St-Pétersbourg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

E.-H. Archibald, *Revision du poids atomique du Rubidium.* L'iodure de rubidium commercial a été transformé en bichloroiodure $RbCl^2I$, et mis à cristalliser: le métal a été ensuite ppté à l'état de chlorure ou de bitartrate. L'analyse a donné 85,490 et 85,484, le premier nombre provenant du rapport $\frac{AgCl}{RbCl}$, AgCl étant la quantité de chlorure ppté, le second de $\frac{Ag}{RbCl}$, Ag étant la quantité d'argent nécessaire pour que la pptation soit complète. Les analyses du bromure de rubidium ont donné 85,483 à l'aide de l'un ou l'autre des deux rapports $\frac{AgBr}{RbBr}$ ou $\frac{Ag}{RbBr}$. — *Proc.*, **1904**, **20**, 85; 30/4. (*Ed. Salles.*)

G.-G. Longinescu, *Sur la polymérisation des corps inorganiques à l'état liquide et à l'état solide.* Mém. contenant un tableau des valeurs calculées pour n dans la relation $\left(\frac{T}{C \times D}\right)^2 = n$. — *A.*, (Jassy), **1903**, **2**, 288-294; Octobre. (*A. Granger.*)

R.-J. Friswell, *Observations concernant quelques changements intramoléculaires originellement réversibles s'étendant au delà de périodes de temps prolongées.* — *Proc.*, **1904**, **20**, 36-37; 27/2. (*Ed. Salles.*)

Arthur Muller, *Sur les suspensions dans les milieux à haut frottement interne.* Les exp. de l'aut. montrent que l'élévation du frottement interne d'un milieu protège les particules insolubles des corps en suspension contre la sédimentation par les actions mécaniques (pesanteur) ou les actions électro-capillaires (addition d'électrolytes). C'est en grande partie à cette cause qu'il faut attribuer le fait que les solutions visqueuses contenant des colloïdes ne pptent pas et que les colloïdes organiques protègent les particules d'or de la sol. d'or rouge contre la pptation par les électrolytes. La clarification des suspensions mécaniques par les électrolytes est également retardée par l'addition de colloïdes. — *B.*, **1904**, **37**, n° 1, 11-16; 23/1. Vienne, Techn. Hochschule. (*L.*)

Katharine A. Burke et **F.-G. Donnan**, *Dynamique chimique des iodures alkylés.* Les conclusions de ce travail sont les suivantes: L'action du nitrate d'argent sur un iodure alkylé à 25°,4

1. Les extraits paraissant dans le *Répertoire* étant sans exception rédigés spécialement à son usage, leur reproduction *même avec indication de source*, est interdite.

et en sol. alc. de conc. variant de N/20 à N/80 peut s'exprimer par une forme particulière de l'équation de vitesse bimoléculaire où le coefficient de vitesse est fonction de la conc. init. et des corps en présence. Dans les sol. contenant les corps en quantités équivalentes, le coefficient de vitesse k augmente avec la conc. mol. c ; $k = Kc^{0,38}$; K est indépendant de la conc. Cette variation est entièrement due au nitrate d'argent. Pour des sol. contenant la même conc. initiale N/40 d'iodure d'éthyle et où la conc. initiale c du nitrate d'argent varie de N/20 à N/80, on a à peu près $k = Kc^{2/3}$. Si maintenant la conc. initiale du nitrate d'argent ne varie pas, et que la conc. initiale de l'iodure d'éthyle augmente, k diminue ; toutefois cette diminution est plus lente que dans le cas de l'accroissement dû au nitrate d'argent. Les aut. n'ont pu expliquer cette variation de k par une hypothèse connue. Dans la réaction, il se produit de l'ac. nitrique, mais pas d'ac. acétique, de l'éther et du nitrate alkylé.

En mesurant les activités des iodures alkylés par les coeff. de vitesse de la réaction à 24°,5 du nitrate d'argent en sol. alc., la concentr. étant N/40, on a par ordre décroissant les iodures d'*iso*propyle, éthyle, *n*-propyle, méthyle, *n*-butyle, *iso*amyle, *iso*butyle. — *Proc.*, **1904**, **20**, 46-47; 11/3, et *Soc.*, **1904**, **85**, 555-589; Avril. Londres, University College et Ireland, Royal College of Science. (*Ed. Salles.*)

D. Helbig et **G. Fausti**, *Etude de l'acide chlorhydrique liquide comme dissolvant électrolytique*. Les aut. ont employé dans leurs exp. HCl absolument pur et sec, qui était maintenu à sa t. d'ébull. à la pression ordin. (—80°,3) par le moyen d'un courant d'air qui avait traversé de l'air liquide. La conductibilité très petite de HCl liquide ne permet pas l'emploi de la méthode de KOHLRAUSCH; les aut. ont employé un pont de WHEATSTONE, avec un galvanomètre THOMSON à 4 bobines.

Les aut. ont constaté que HCl liquide à la t. d'ébull. (à pression ordinaire) a un pouvoir conducteur spécifique de $0{,}167.10^{-6}$, c'est-à-dire très voisin de celui de l'eau absolument pure. Parmi les chlorures étudiés par les aut., ceux de K, Li, AzH^4, Cu, Pb, Pt, Au, Sb sont insol. dans HCl liquide; le tétrachlorure d'étain s'y dissout sans en modifier la conductibilité. Enfin, l'eau solidifiée, à la t. des expériences, surnage sur HCl liquide sans s'y dissoudre, et sans en altérer la conductibilité.

Les aut. se proposent de poursuivre ces recherches, en étudiant HCl liquide à la t. ordin. sous pression. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 30-37; 3/1. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi*.)

F. Carelli et **P. Falciola**, *Recherches cryoscopiques sur les solutions de gaz dans les liquides*. Les aut. ont fait des déterminations cryoscopiques sur les sol. de H^2S, CO^2, C^2H^2, Az^2O dans plusieurs dissolvants; et ils ont trouvé que les résultats peuvent servir à calculer la solubilité des gaz dans les liquides à la t. de solidification de ces derniers. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 110-118; 7/2. Ferrare, Inst. chim. de l'Univ. libre. (*Rossi*.)

P. Bogdan, *L'influence des substances non-électrolytes sur la tension de vapeurs de l'acide acétique dissous dans un milieu dissolvant*. Considérons deux liquides B et C qui ne se dissolvent pas et déterminons le coefficient de partage d'un troisième A entre ces deux liquides. C'est cette première proposition que l'auteur examine, en particulier sur le couple benzène et eau. Ceci l'amène à formuler, d'après les résultats d'expériences, que *être sol.* pour deux substances est synonyme de *associer leurs mol.* ou que les sol. proviennent de l'association des mol. dissoutes à des mol. du dissolvant. Les solut. sont de véritables combinaisons chimiques entre le corps dissous et le dissolvant. — *A.* (Jassy), **1903**, **2**, 302-327; Octobre. (*A. Granger*.)

C.-A. Lobry de Bruyn et **L.-K. Wolff**, *L'application de la méthode optique de* TYNDALL *permet-elle la démonstration de la présence des molécules dans les dissolutions ?* Les sol. « véritables » de subst. à p. mol. élevé sont susceptibles de provoquer la diffraction de la lumière; il y a donc continuité entre les sol. vraies et les pseudo-solutions ou sol. colloïdales. Les expériences ont notamment parfaitement réussi avec la tristéarine et le benzoylraffinose en sol. dans l'alc. méth., $CHCl^3$ et l'éth. acét. — *R.* (Pays-Bas), **1904**, **23**, 155-168; [Janv.]. Lab. chim. org. Université, Amsterdam. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

R.-P. Van Calcar et **C.-A. Lobry de Bruyn**, *Sur les variations de concentration de solutions et sur la cristallisation de substances dissoutes sous l'influence de la force centrifuge*. En soumettant à la centrifugation des sol. de ferrocyanure de K, de KI et de saccharose, à raison de 2400 tours par min. durant plusieurs h., les aut. ont pu constater une augm. de conc. aux parties excentriques. L'int. de la force qui agite sur les sol. peut être calculée au moyen des dimensions de l'app. et de la vitesse de rotation; dans le cas des exp. des auteurs, la formule $\frac{4\pi^2 r}{t^2}$ a conduit à 400.000 dynes à la périphérie, soit 400 fois plus que la pesanteur. — *R.* (Pays-Bas), **1904**, **23**, 218-223; [Mars], Amsterdam, Lab. privé van Calcar. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

W. Spring, *Sur la décomposition de quelques sulfates acides à la suite d'une déformation mécanique*. Quand on lamine les sulfates acides de Li et de Na, on parvient à en éliminer une grande quant. d'eau, et une notable partie de l'ac., de manière à former une certaine quant. de sulfate neutre. Les sulfates de métaux alc. plus lourds résistent à la décomp. — *R.* (Pays-Bas), **1904**, **23**, 187-201; [Mars]. Liège, Inst. de Chim. générale. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

R. Nasini, *Recherches sur la radio-activité en relation avec la présence de l'hélium. Notice préliminaire*. L'aut. annonce des recherches pour déceler le radium dans les émanations et les matériaux solides de ALBANO et de LARDERELLO. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 217-218; 6/3. Padoue, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi*.)

R. Nasini, *Recherches sur les substances radio-actives en relation avec la présence de l'hélium.* Voyez notice précédente. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 367-368; 24/4. Padoue, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

R. Magini, *Spectres ultraviolets d'absorption d'un composé tautomère.* En étudiant le spectre ultraviolet d'absorption de l'éther acétylacétique, l'aut. parvient à la conclusion que ce composé subit des transformations, mais qu'il ne présente pas deux formes tautomères bien caractérisées. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 104-108; 7/2. Pise, Inst. phys. de l'Univ. (*Rossi.*)

F. Sachs, *La chimie des températures extrêmes.* Art. bibliographique.— *Biochemisches C. B.*, **1904**, **2**, 465-469; Avril. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P. Lemoult, *Relations générales entre la chaleur de combustion des composés organiques et leur formule de constitution. Calcul des chaleurs de combustion.* L'aut. a déjà fait plusieurs communications sur ce sujet, insérées soit aux *C. r.*, soit au *Bl.*, et analysées *Rép.*, **1903** et **1904**. Le présent mém. donne une vue d'ensemble complète sur les travaux de l'aut.; c'est le plus étendu qu'il ait publié. L'aut. considère l'at. de C des composés organiques comme formé de 4 at. élémentaires C, identiques, inséparables et liés entre eux par une énergie inconnue. A chacun de ces at. élémentaires il attribue une valence du C; il en résulte que, quand 2 at. de C entreront comme voisins dans un composé, celui-ci contiendra un groupe élémentaire qui sera $c - c$, $c^2 = c^2$, $c^3 \equiv c^3$, suivant que le composé sera saturé, éthylénique ou acétylénique. S'il contient H, ceci entraînera la présence d'un nouveau groupe élémentaire $c - H$. Dans le cas de la présence de S, Az, on aura de nouveaux groupes élémentaires $c - s$, $c^2 = S$ (S étant l'at. divisé en 2 at. élémentaires *s*). De même Az est divisé en 3 *az*. Donnons maintenant à chacun de ces groupes une valeur numérique fixe et valable dans tout le domaine de la Chimie, qui représentera l'apport fait par chacun d'eux à la chaleur de combustion du composé qu'il contribue à former, ou, si on le veut, qui sera la chaleur de combustion élémentaire du groupe. En faisant la somme de tous ces apports élémentaires, on doit reproduire par le calcul la chaleur de combustion de tous les composés organiques. On aura, par ex., $f(c - c) = 51^{Cal.}$; $f(c^2 - c^2) = 130^{Cal.}$; $f(c - H) = 53^{Cal.}$. En prenant, pour nous rendre compte du calcul, le propylène, nous voyons qu'il renferme 6 fonctions $c - H$, une $(c^2 - c^2)$ et une $(c - c)$, soit $6 \times 53 + 130 + 51 = 499^{Cal.}$. Le nombre mesuré est $499^{Cal.},5$. Le calcul, en employant ces données pour les composés homologues, permet de retrouver le nombre 157, différence entre les chaleurs de combustion de deux homologues consécutifs. Les déterminations s'étendent aux carbures, composés hydroxylés, éthers-oxydes, aldéhydes et acétones, acides, anhydrides d'acides, éthers-sels, anhydrides internes d'acides-alcools. Elles amènent les conclusions suivantes : 1° On obtient la chaleur de combustion d'un carbure saturé quelconque, acyclique ou cyclique, mixte, en faisant la somme des produits obtenus en multiplant le nombre de ses at. de C par 102 et le nombre de ses at. de H par 55/2. On a alors $z = f(C^x H^y) = 102x + 55/2y$. Pour les carbures éthyléniques, $f(c^2 - c^2) = 130^{Cal.}$; pour les acétyléniques $f(c^3 \equiv c^3) = 210^{Cal.}$. La chaleur de combustion des carbures monoéthyléniques ou monacétyléniques $C^x H^y$ se compose de la somme des appoints normaux $102x + 55/2y$, augmentée d'un appoint A supplémentaire de $28^{Cal.}$ dans le premier cas et de $57^{Cal.}$ dans le second. 2° La chaleur de formation de la mol. de C (déduite par extrapolation simple en comparant $f(c - c)$, $f(c^2 - c^2)$, $f(c^3 - c^3)$ et tenant compte de la chaleur de combustion du diamant) est, à partir de ses 2 at. constituants supposés isolés, de $-84^{Cal.}$ pour $24^{gr.}$. 3° Quelques carbures s'écartent de la formule $z = 102x + 55/2y$ et donnent une valeur supérieure à la quantité calculée; ils apparaissent comme munis d'une surcharge d'énergie. — *A. ch.*, **1904**, [8], **1**, 496-553; Avril. (*A. Granger.*)

L. Crismer, I. *Températures critiques de dissolution. Leur application à la préparation des alcools méthyl-, éthyl- et propyliques purs et anhydres.* II. *Variations des températures critiques de dissolution dans la série homologue des alcools normaux.* L'aut. a prép. les alcools méthyl-, éthyl- et propyliques purs et anhydres en utilisant leurs t. critiques de dissolution (T. C. D.) dans un solvant approprié (gazoline, éth., pétr., huile de paraffine). Cette constante constitue un moyen très simple et très sensible pour suivre, à l'aide de petites prises d'essai, soit la déshydratation, soit l'hydratation de ces alcools. La chaux vive fraîchement prép. hydrate fortement l'alcool méthylique anhydre. La déshydratation de l'alcool méthylique par CaO que recommandent les aut. doit donc être rejetée. De même, BaO hydrate l'alcool éthylique anhydre; CaO ne le fait pas. Ces réact., accompagnées de la form. d'alcoolat et d'eau, donnent naissance à des équilibres chimiques. L'aut. a constaté que les T. C. D. des trois alcools dans un même dissolvant, l'huile de paraffine, se différencient d'une constante; en passant d'un étage à l'autre (en commençant par l'alcool propylique), elle s'élève de 76°,2. Les T. C. d'évaporation des trois alcools anhydres, 245 et 265°, se différencient de leur Eb. d'une constante, 167-168°, conformément à la règle de PAWLEWSKI, exception faite pour l'alcool méthylique. — *Bl. Soc. chim. Belgique*, **1904**, **18**, 18-55; Janvier. Bruxelles, Lab. de Chim. générale de l'Ecole militaire. (*Willenz.*)

J.-H. Pollok, *Chaleur de formation du chlorure de glucinium.* La glucine obtenue par traitement du béryl de Limoges a été transformée en chlorure anhydre par le chlore en présence de charbon de sucre; le métal a été finalement obtenu par traitement du sel par le sodium. La chaleur de formation du chlorure, mesurée par la dissolution du métal dans HCl, est de 199,5 calories et celle du chlorure anhydre de 155 calories. — *Proc.*, 1904, 20, 61-62; 31/3, et *Soc.*, **1904**, 85, 603-611; Avril. Dublin, Royal College of Science. (*Ed. Salles.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

J.-W. Mellor, *Combinaison du chlore avec l'hydrogène*. VIII. *Action de la température sur la période d'induction*. Plus la temp. est élevée, plus la période est courte ; au-dessus de 38°, des effets perturbateurs empêchent de se rendre compte de cette influence. — *Proc.*, **1904**, **20**, 53 ; 11/3. (*Ed. Salles.*)

C.-H. Burgess et **D.-L. Chapman**, *Chlore photochimiquement actif. Notice préliminaire.* Les expériences indiquent qu'une sol. de chlore existe dans un *état actif* ou *inactif*, vis-à-vis de l'hydrogène, et que *la période d'induction* dépend entièrement de l'état du chlore. — *Proc.*, **1904**, **20**, 53; 11/3. (*Ed. Salles.*)

C.-H. Burgess et D.-L. Chapman, *Nature d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium.* Voyez *Soc.*, **1904**, **85**. — *Proc.*, **1904**, **20**, 62-63; 31/3. (*Ed. Salles.*)

P. Lebeau, *Sur une méthode de préparation des siliciures métalliques et sur son application à l'étude des siliciures métalliques*. Mém. d'ensemble réunissant une série de publications sur les siliciures de Mn et analysées au *Rép.* — *A. ch.*, **1904**, [8], **1**, 553-574 ; Avril. (*A. Granger.*)

E. Spelta, *Action du chlorure de sulfuryle sur les oxydes métalliques.* Le chlorure de sulfuryle ne réagit pas avec l'oxyde de plomb; il réagit au contraire énergiquement avec le bioxyde de plomb suivant l'équation : $2\,PbO^2 + SO^2Cl^2 = PbSO^4 + PbCl^2 + O^2$. En employant un excès de chlorure de sulfuryle et opérant à chaud, la réaction est un peu différente et il se dégage aussi du chlore.

Le chlorure de sulfuryle ne réagit pas avec l'oxyde mercurique rouge; il réagit au contraire avec l'oxyde jaune suivant l'équation : $2\,HgO + SO^2Cl^2 = HgSO^4 + HgCl^2$. En présence d'un excès de chlorure de sulfuryle, il a lieu aussi la réaction : $HgO + SO^2Cl^2 = HgCl^2 + SO^3$. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 262-267; 19/4. Parme, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

W. Marckwald, *Contribution à la connaissance du radium.* — L'aut. a constaté que, si l'on agite violemment un mél. de sol. de chlorures de Ba et de Ra avec le 1/5 de son poids d'amalgame de Na à 1 %, le Na entre en sol. à l'état de ion, tandis qu'il se forme une quant. équival. d'amalgame de Ra et de Ba. Mais le rapport de Ra à Ba dans l'amalgame est bien plus élevé que dans la sol. Cette propriété pourra peut-être être utilisée à la séparation des deux métaux.

D'autre part, l'aut. montre que la non-phosphorescence des mélanges de chlorures de Ba et de Ra hydratés provient de ce que les rayons α et β ne peuvent pas provoquer la phosphorescence du chlorure de Ba hydraté.

Enfin, l'aut. a étudié la radio-activité induite sur des métaux plongés dans une sol. d'un mél. de chlorures de Ba et Ra. L'intensité va en diminuant constamment dans la série suivante : Mg, Zn, Sn, Cu, Ag, Bi, Pd. — *B.*, **1904**, **37**, n° 1, 88-91 ; 23/1, [14/12]. Berlin, II chem. Univ. Lab. (*L.*)

W. Muthmann et **L. Weiss**, *Recherches sur les métaux du groupe du cérium.* Les aut. sont partis d'un mélange de terres du groupe du cérium qu'ils ont séparées en se servant de la méthode Demarçay-Drossbach (cristall. fract. des nitrates doubles magnésiens). Des diverses fractions obt., ils ont ensuite isolé à l'état pur les oxydes de cérium, lanthane, praséodyme, néodyme et samarium. Une détermin. du poids atom. du samarium par la méthode du sulfate a donné Sa = 151,39.

Des oxydes, les aut. ont passé aux métaux purs par l'électrolyse des chlorures fondus, suivant une méthode déjà décrite (*A.*, **320**, 231, et **325**, 261). Seul, le samarium est très difficile à préparer par suite de son haut point de fusion ; on n'en a obt. que 1 à 2gr., ce qui n'a pas permis d'en continuer l'étude. La est blanc pur, Ce un peu plus sombre comme le fer, Nd et Pr couleur tombac. Comme dureté, ces 4 métaux sont intermédiaires entre le spath calcaire et la fluorite. Leurs poids spécifiques sont: Ce 7,0424 ; La 6,1545 ; Nd 6,9563 ; Pr 6,4754. Leurs points de fusion sont (Al = 935°): Ce 900°, La 1085°, Nd 1115°, Pr 1215°. Leurs chaleurs de combustion pour 1gr. sont (Mg = 5870,78 cal.) : Ce 1603,15 cal. ; La 1602,10 cal. ; Nd 1506 cal. ; Pr 1476,8 cal. — *A.*, **1904**, **331**, n° 1, 1-46; 26/1. Munich, Anorg. chem. Lab. der k. techn. Hochschule. (*L.*)

W. Muthmann et **H. Beck**, *Sur quelques alliages du cérium et du lanthane.* Pour obt. ces alliages, on fait fondre dans une capsule de porcelaine sous une couche protectrice de KCl et NaCl le métal à allier, puis on introduit rapid. Ce ou La dans la masse fondue au moyen d'une tige de fer. Les aut. ont ainsi prép. : 1° un alliage $CeAl^4$, crist. dans le système monoclinique, dégageant 499,3 cal. par gr. dans sa formation, de densité 4,193 ; 2° un alliage $LaAl^4$ analogue, D = 3,923, dégageant 395,4 cal. par gr. dans sa formation ; 3° un alliage endothermique de Ce avec Mg, D = 2,744, réagissant très facil. ; 4° un alliage faiblement exothermique de Ce avec Zn ; 5° enfin, plusieurs amalgames de Ce, les uns liquides (contenant moins de 3 % de Ce), les autres pâteux (3-8 % de Ce), les derniers solides (8 à 16 % de Ce) ; décomposant l'eau à la t. ord. — *A.*, **1904**, **331**, n° 1, 46-57 ; 26/1. Munich, Anorg. chem. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

W. Muthmann et **H. Beck**, *Sur les hydrures et les azotures de néodyme et de praséodyme.* Lorsqu'on chauffe des copeaux de néodyme dans un courant d'H, vers 220° il y a une vive incandescence avec format. d'hydrure NdH^2 ; c'est un corps amorphe bleu indigo, cassant. L'hydrure de Pr s'obt. de la même façon.

En chauffant le néodyme dans un cour. d'Az à 900°, il se forme également un azoture NdAz

noir, décomp. par l'humidité avec dégag. d'AzH^3. L'azoture de praséodyme PrAz se produit de la même manière. — *A.*, **1904**, **331**, n° 1, 58-59; 26/1. Munich, Techn. Hochschule. (*L.*)

P.-C. Ray, *Nitrite mercurique et sa décomposition par la chaleur.* Pour obtenir le nitrite mercurique, on évapore dans le vide sur l'ac. sulfurique la sol. laissée par la décomposition du chlorure mercurique par le nitrite d'argent. Ce corps se présente sous forme d'aig. jaune clair déliquescentes, se décomposant à l'air et au contact de l'eau. Chauffé à 100° dans le vide, il se décompose en nitrate mercureux bioxyde d'azote, oxyde mercurique et les produits gazeux de décomp. de l'anhydride azoteux. A 200° le principal produit de la décomp. est encore le nitrate mercureux. — *Proc.*, **1904**, **20**, 57-58; 31/3, et *Soc.*, **1904**, **85**, 523-527; Avril. Calcutta, Presidency College, Chemical Laboratory. (*Ed. Salles.*)

L.-L. de Koninck, *Sur la précipitation des sels cuivriques par l'hydrate potassique.* Clowes et Coleman (*Quantit. ch. analysis*, 2e édit., p. 75) prétendent que la présence de nitrate alcalin en forte proportion empêche la pptation des sels cuivriques par les alcalis d'être complète. Il n'en est rien cependant, selon les essais de l'aut., et il est probable que l'action dissolvante, attribuée par Clowes et Coleman au nitrate, aura été, dans leurs essais, due à l'emploi d'un très grand excès d'alcali ou à la présence de matières organiques dans le réact. — *Bl. Soc. chim. Belgique*, **1904**, **18**, 89-90; Février [Décembre 03]. Liège, Lab. de Ch. anal. de l'Université. (*Willenz.*)

L. Marino, *Sur les propriétés électromotrices du vanadium.* L'aut. a étudié les propriétés électromotrices du vanadium, et il a trouvé que lorsque l'on fait l'électrolyse des sol. de sels ou d'acides avec des anodes de vanadium, celui-ci passe en sol. sous la forme VX^4, tandis qu'en électrolysant des sol. alcalines, il se dissout sous la forme VX^5. Il n'est pas possible d'obtenir des ions corresp. aux formes peu stables VX^2 et VX^3, dans lesquelles le vanadium se comporte d'une manière analogue au chrome. Au contraire, la méthode électrolytique confirme l'analogie du vanadium avec le phosphore et l'arsenic. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 230-247; 19/4: [5/12/03]. Florence, Lab. de chim. pharm. de l'Inst. d'Etudes supér. (*Rossi.*)

Chimie minéralogique et géologique.

G. Cesaro, *Sur un caractère spécifique des minéraux opaques.* La résistance relative des minéraux au passage du courant électrique permet à l'aut. d'établir des caract. distinctifs nouveaux. Les corps transparents, les silicates, les sulfosels, les oxydes sauf la magnétite, sont non conducteurs. Les minéraux suivants sont conducteurs : métaux, As, Sb, Bi, graphite, tellure, galène, bornite, hessite, chalcosine, pyrrhotine, corelline, nickeline, ulmannite, gersdorffite, smaltine, cloanthine, sylvanite, magnétite. — *Bl. Acad.* (Bruxelles), **1904**, 115-122; 6/2. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C. Rimatori, *Sur quelques blendes de la Sardaigne.* L'aut. a analysé quelques échantillons de blendes de la Sardaigne, et il a trouvé dans tous le cadmium en quantité plus ou moins considérable. L'analyse spectrale a décelé dans ces blendes l'indium; ce métal est surtout abondant dans la blende de Riu Planu Castangias, dans laquelle l'aut. l'a dosé: la quantité trouvée a été 0,1231 %. Quelques-unes des blendes examinées ont donné aussi des raies spectrales qui appartiennent probablement au gallium. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 277-285; 20/3: [6/3]. Cagliari, Musée minér. et géol. de l'Univ. (*Rossi.*)

A.-F. Stahl, *Les minerais du Karadag en Perse.* — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 58 et 85-86; 20/1 et 27/1. Varsovie. (*Willenz.*)

H. Moissan, *Sur la présence de l'argon dans les gaz des fumerolles de la Guadeloupe.* Les deux échantillons de gaz de la Guadeloupe paraissent appartenir à ces dégagement de gaz volcaniques dans lesquels les produits carbonés sont complètement brûlés; ils renferment des traces d'argon, 0,73 % pour les gaz de la fumerolle du Nord et 0,68 dans les gaz de la fumerolle du Sud. — *C. r.*, **1904**, **138**, 936-938; [18/4*]. (*A. Granger.*)

CHIMIE ORGANIQUE.

Chimie organique théorique.

R. Ehrenfeld, *Sur la séparation d'ions hydrogène des groupes méthyléniques.* Réponse aux critiques de J. Wagner et F. Hildebrand (*B.*, **1903**, **36**, 4129). — *B.*, **1904**, **37**, n° 1, 83-84; 23/1; [4/1]. Brünn, Lab. der k. k. techn. Hochschule. (*L.*)

F.-V. Smirnof, *Réaction d'addition de l'acide hypochloreux et des carbures alléniques.* L'union de 2 mol. de HClO à l'allène et aux allènes substitués non symétriques donne comme produit principal des alcools-cétones chlorés qui, se formant en quantité notable, et jouissant de propriétés chimiques bien définies, peuvent servir à caractériser le carbure employé. Si l'on fait réagir à froid l'allène sur HClO à 1 %, on peut, en épuisant par l'éther, concentrant ensuite et épuisant de nouveau, commencer la séparation des produits; on l'achève par des distillations fractionnées. Voici les composés qu'on a isolés:

1° Un corps crist., F. 42°,5; Eb. 172°; s'unit à SO^3NaH; c'est la dichloracétone symétrique formée selon l'éq. : $CH^2{:}C{:}CH^2 + 2HClO = CH^2Cl.CO.CH^2Cl + H^2O$;

2° Une fraction, Eb. 100-125°, qui traitée par $AzH^2OH.HCl + CO^3Na^2$ forme de la méthylglyo-

xime; c'est peut-être la monochloracétone $CH^2Cl.CO.CH^3$, qui pourrait se former par union de 1 mol. de HClO à 1 mol. d'allène, qui fournit la méthylglyoxime ; mais il est plus probable que c'est $CH^3.CO:COH$, provenant de la décomp. du chloracétylcarbinol ;

3° Une fraction, Eb. 125-140°, composée principalement d'alc. α-chlorallylique, formé selon l'éq. : $CH^2:C:CH^2 + HClO = CH^2:CCl.CH^2OH$;

4° De l'acétylcarbinol chloré $CH^2Cl.CO.CH^2OH$, crist. F. 74°, formé dans la proport. de 40 à 50 % de la théor. ; l'éther ne l'enlève qu'à ses sol. conc. Ce corps réduit la liq. de Fehling ; il donne un comp. crist. avec SO^3NaH ; il se décomp. en dégageant HCl lorsqu'on le fond et dans diverses circonstances ; ses produits de décomp. par AzH^2OH donnent de la méthylglyoxime ;

5° Une petite quant. d'un liq. sirupeux qui paraît contenir du dichloroglycol $CH^2OH.CCl^2.CH^2OH$ mélangé d'autres produits moins chlorés.

Dans les conditions de la réact. : 50 % de l'allène sont transformés en acétylcarbinol chloré; 15 % en dichloracétone symétrique ; 10 % s'unissent seulement à 1 mol. de HClO et forment principalement l'alcool α-chlorallylique. — Ж., 1903, 35, 854-873 ; Saint-Pétersbourg; Université. (*Corvisy.*)

K. Koukouritchkine, *Préparation et propriétés du diméthylallène symétrique.* L'alcool trichloramylique secondaire traité par PCl^5 doit donner : $CH^3.CHCl.CCl^2.CH(OH).CH^3 + PCl^5 = CH^3.CHCl.CCl^2.CHCl.CH^3 + HCl + POCl^3$. Mais la réact. n'est pas aussi simple, et l'on n'obtient pas de produit à éb. fixe, car le tétrachloropentane se déc. partiellement en perdant HCl; les portions les plus volatiles contiennent un dérivé trichloré possédant une liaison éthylénique. Le tétrachloropentane impur a été transformé en carbure au moyen de la poudre de Zn et de l'alcool à 80 %. Ce carbure a la comp. C^5H^8; Eb. 49-51° (le diméthylallène non symétrique bout à 42°); $D^0_0 = 0,7217$; $D^{20}_0 = 0,7024$; sa structure doit être $CH^3.CH : C : CH.CH^3$. Il ne réagit ni avec CuCl ammon., ni avec $AgAzO^3$ alcoolique. — Traité par Na, il a fourni l'ac. propylacétylène-carbonique, ce qui, d'après Favorsky, prouve qu'il ne peut être qu'un carbure allénique ou bien un carbure acétylénique disubstitué. Chauffé en tube scellé avec KOH alc., il a donné du méthyléthylacétylène; on sait que l'allène et ses homologues, dans ces conditions, donnent des acétylènes substitués. Il paraît donc établi que le carbure en question est le diméthylallène symétrique, qui jusqu'ici n'avait jamais été obtenu. — Ж., 1903, 35, 873-882. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

A.-N. Reformatsky, *Sur la synthèse des alcools tertiaires au moyen des composés organo-métalliques halogénés et des éthers d'acides halogénés.* L'aut., qui a décrit précédemment l'alcool $CH^2(C^2H^5)C(OH)(C^3H^5)^2$, vient d'obtenir d'une façon analogue le triallylcarbinol $C^{10}H^{16}O$, par action de l'iodure de zinc-allyle sur le chlorocarbonate d'éthyle en sol. dans l'éther sec. Liq. huileux, incolore, à odeur de terpènes; Eb. 192°; $D^{21}_4 = 0,8781$; Refr. mol. = 48,13 (théor. 43,34 sans doubles liaisons); se brome et s'oxyde facilement. — A propos d'un travail de Houben, l'aut. soutient son droit de priorité pour cette méthode générale. — Ж., 1903, 35, 917. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

S.-A. Pogorgelsky, *Sur quelques transformations du glycol octylique ditertiaire γ.* L'aut. a essayé autrefois de préparer le glycol $(CH^3)^2COH.CH^2.CH^2.COH(CH^3)^2$ en traitant par KOH le produit de l'union de 2HCl ou 2HBr au diisocrotyle; mais il a toujours obtenu l'oxyde $(CH^3)^2C.CH^2.CH^2.C(CH^3)^2$ (les deux C tertiaires reliés par O). Ce glycol a été préparé depuis par Zélinsky ; l'aut. le produit actuellement par le succinate neutre d'éthyle et l'iodure de magnésium-méthyle. L'aut. fait une étude des conditions dans lesquelles ce glycol se transforme en oxyde; cette transformation a lieu surtout en présence des acides et sous l'influence de la chaleur. — Ж., 1903, 35, 882-897. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

A.-N. Réformatsky, *Action de l'iodure de zinc-allyle sur le monochloracétate d'éthyle.* L'iodure de zinc-allyle réagit énergiquement sur le monochloracétate d'éthyle et donne une série de produits de condensation. En opérant dans l'éther sec, le produit ppal est un alcool non saturé, à trois doubles liaisons $C^{11}H^{18}O$; Eb. 217°; $D^{18}_4 = 0,8821$; Refr. moléc. = 52,86 ($C^{11}H^{18}O$ donnerait, sans doubles liaisons, 47,95); la structure de ce corps doit être $CH^2(C^3H^5)C\langle^{OH}_{(C^3H^5)^2}$. Cet alcool est incolore, épais, sans odeur; MnO^4K l'oxyde facilement, mais le produit d'oxydation ne peut être purifié facilement; bien que ce produit soit probablement un heptol, il ne donne avec l'anhydride acétique qu'un éther pentacétique; il est probable qu'il perd H^2O avec facilité. Br s'unit à l'alcool $C^{11}H^{18}O$; il se dégage HBr, et le bromure formé à la comp. $C^{11}H^{16}OBr^4$. — Ж., 1903, 35, [II], 157. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

F. Giolitti, *Action du pentachlorure de phosphore sur le chloral.* Par l'action du pentachlorure de phosphore sur le chloral anhydre, l'aut. a obtenu un liquide huileux, fumant, qui bout à 238-242°, et dont la composition et le poids moléc. corresp. à la formule $C^2Cl^6HO^2P$. Les sels d'argent pptent de ses sol. la moitié du chlore; l'ammoniaque décompose cette substance avec formation de chloroforme, de formiate et phosphate d'ammonium. La constitution probable de ce composé est $CCl^3 - CH\langle^{O}_{O}\rangle PCl^3$. Le même composé se forme aussi dans l'action de PCl^5 sur un

mélange de chloral et d'acétone, avec du tétrachloroéthylène qui provient de sa décomposition, et avec des produits de l'action du pentachlorure sur l'acétone. — *G.*, **1904**, 34, [1], 247-253; 19/4: [20/12.03]. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

M. Kohn, *Sur quelques dérivés de la diacétone-alkamine.* Les bases cétoniques provenant de l'act. de la méthylamine et de la diméthylamine sur l'oxyde de mésityle sont réduites dans les alcools corresp. L'amino-alcool $C^7H^{17}AzO$, Eb. 184°,5-185°,5, obt. de la méthylamine et de l'oxyde de mésityle, et l'amino-alcool $C^8H^{19}AzO$, Eb. 186-190°, obt. de la diméthylamine et de l'oxyde de mésityle, donnent tous deux, par trait. à CH^3I, le même iodométhylate $C^9H^{22}AzOI$; on obt. aussi le même corps par méthylation de la diacétone-alkamine. Il en résulte que les deux amino-alcools ci-dessus sont la méthyl- et la diméthyldiacétone-alkamine. — *M.*, **1904**, **25**, n° 2, 135-148; Février. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

M. Cihlar, *Sur l'aldéhyde isopropylacétique synthétique et ses produits de condensation.* L'ald. isopropylacétique pur a été prép. par distill. sèche de l'isopropylacétate et du formiate de Ca (le premier obt. lui-même à l'état pur à partir du cyanure d'isobutyle ou de l'ac. isopropylmalonique). L'ald. isopropylacétique pur, chauffé avec KOH alcool., fournit presque uniquement l'ald. non sat. $C^{10}H^{18}O$, Eb. 86° sous 17mm., qui est probablement l'α-isopropyl-β-isobutylacroléine. On n'obt. pas l'éther $C^{15}H^{30}O^2$, qui se forme dans la condens. de l'ald. isovalérique provenant de l'oxydation de l'alcool amylique; on en déduit que ce dernier n'est pas l'ald. isopropylacétique, mais l'ald. méthyléthylacétique. — *M.*, **1904**, **25**, n° 2, 149-158; Février. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

P. Herrmann, *Action de l'hydrate de calcium sur l'aldéhyde isobutyrique.* L'act. du lait de chaux sur l'ald. isobutyrique à la t. ord. est analogue à celle de KOH; il se forme de l'isobutyraldol, de l'octoglycol, de l'ac. isobutyrique et l'éther isobutyrique de l'octoglycol. Si l'action a lieu, par contre, en tube scellé à 150°; il se forme de l'ac. isobutyrique, de l'octoglycol et de l'alcool isobutylique; la format. de l'aldol est empêchée par la haute t. — *M.*, **1904**, **25**, n° 2, 188-196; Février. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

R. Fittig, *Sur les transpositions dans les acides non saturés* (V). *Sur les acides aticoniques.* I. L'aut. a prép. l'ac. méthylitaconique F. 166-167° par l'act. de l'éthylate de Na sur l'éther éthylique de l'ac. méthylparaconique; comme prod. accessoire, il se forme l'éther de l'ac. oxéthyl-éthylsuccinique, Eb. 253-255°. Il a été impossible d'obt. la transposition de l'ac. méthylitaconique en ac. méthylaticonique par ébull., même prolongée, avec NaOH.

II. L'ac. diméthylaticonique, traité par une mol. Br, fourn. l'ac. bromoisotérébique; celui-ci, réduit par l'amalgame de Na, ne donne pas l'ac. isotérébique, mais reforme l'ac. diméthylaticonique. L'ac. bromoisotérébique, traité par NaOH, donne l'isoheptodilactone; décomp. par H^2O à l'ébull., il fournit, au contraire, l'ac. isooxytérébique. L'anneau lactonique de ces deux corps s'ouvre déjà à froid, lentement mais complètement, sous l'act. des bases; les sels qui se forment, traités par des ac. forts, redonnent respectiv. la dilactone ou l'ac. oxylactonique. Il est complèt. impossible de transf. l'un dans l'autre, soit par l'act. des bases, soit par celle des acides.

III. L'ac. phénylaticonique, traité par Br à la lumière solaire directe, se transf. rapid. en ac. phénylaticonique; à la lumière diffuse, il se forma, au contraire, de l'ac. phénylbromoisoparaconique, F. 147°. Réduit par l'amalgame de Na, ce dernier donne de l'ac. phénylparaconique et un isomère, l'ac. phénylisoparaconique, F. 168-170°.

IV. La théorie prévoit l'existence de 6 ac. phénylparaconiques isomères, 2 optiquement inactifs et 2 paires d'ac. actifs qui en dérivent par dédoublement. L'ac. phénylisoparaconique est le 2e ac. inactif. Il a été dédoublé au moyen de son sel de strychnine; les deux ac. droit et gauche fondent à 182°. On peut reprod. la modific. racémique, soit par mélange des 2 isomères, soit par chauffage de l'un des deux à haute t. L'aut. a aussi dédoublé l'ac. phénylparaconique.

V. L'aut. a essayé de prép. l'ac. diphénylaticonique par ébull. prol. de l'ac. diphénylitaconique avec NaOH; mais il n'a pu y parvenir. Quand NaOH est très conc., il y a form. d'une diphénylcétone. Par contre, on transf. facil. l'ac. diphénylitaconique en ac. diphénylcitraconique, F. 105-115°. — *A.*, **1904**, **330**, nos 2-3, 292-361; 8/1. Strassburg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

R. Fittig, *Sur les transpositions chez les acides non saturés.* VI. *Oxydation des acides ita-, ati- et mésaconiques et action du brome sur les acides itaconiques.* L'ac. diméthylitaconique $(CH^3)^2C{:}C(COOH).CH^2(COOH)$ fournit par oxydation de l'acétone et de l'ac. oxalacétique $(COOH)CO.CH^2(COOH)$, ou les prod. de dédoubl. de ce dernier, l'ac. oxalique et l'ac. acétique. L'ac. hexylitaconique donne par oxydat. l'ac. hexyloxyparaconique, F. 103-104°.

L'oxydat. de l'ac. diméthylaticonique $(CH^3)(CH^2{:})C.CH(COOH).CH^2(COOH)$ fournit du formaldéhyde, CO^2 et l'ac. lévulique $CH^3.CO.CH^2.CH^2.CH^2(COOH)$; on obt. aussi une certaine quant. d'isoheptodilactone, prod. d'oxyd. normal. L'ac. hexylaticonique donne par oxydation un ac. $C^{11}H^{18}O^5$, qui paraît être un ac. oxylactonique, et des traces d'une dilactone $C^{11}H^{16}O^4$.

L'oxydat. de l'ac. méthylmésaconique $CH^3.CH^2.C(COOH)^2{:}CH$ fournit de l'ac. méthylpyruvique $CH^3.CH^2.CO.COOH$ et de l'ac. oxalique $(COOH)^2$, avec de l'ac. formique et de l'ac. malonique. L'ac. éthylmésaconique donne comme prod. principal l'ac. éthylpyruvique, comme prod. accessoires les ac. butyrique, formique, oxalique et malonique.

Lorsqu'on ajoute Br à 0° aux ac. itaconiques en suspension dans l'eau, on n'obt. que les dibromures $R.CHBr.CBr(COOH).CH^2(COOH)$, ou ac. itadibromopyruviques. L'act. de l'eau chaude enlève un at. de Br avec form. simultanée : d'une part, d'ac. bromolactoniques (ac. bromoparaconiques); d'autre part, d'ac. non sat. $R.CH{:}CBr.CH^2(COOH)$ ou $R.CHBr.C(COOH){:}CH^2$ (ac.

bromopenténiques, bromocténiques, etc.). — *A.*, **1904**, **331**, n° 1, 88-150; 26/1. Strassburg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

M. Betti, *Sur l'éther bis-diazoacétylacétique.* L'éther bis-diazoacétylacétique donne par hydrolyse, avec l'eau acidulée bouillante, une substance $C^4H^5O^2Az^3$, qui crist. en aig. jaunes, F. 230° avec décomp., sol. dans l'alcool à chaud. Ce composé est un ac. monobasique et forme des sels très stables; le *sel de sodium* $C^4H^4O^2Az^3Na$ se sépare de l'alcool dilué en cristaux jaunes d'or, très sol. dans l'eau, qui se décomposent au-dessus de 250°. Sa sol. donne des pptés avec le chlorure de baryum, l'acétate de plomb et de cuivre, le nitrate d'argent, le chlorure mercurique. L'acide ne réagit pas avec l'anhydride acétique; avec le chlorure de benzoyle en sol. alcaline, il donne un ppté jaune qui crist. de l'alcool en aig. sétacées jaunes d'or, F. entre 170° et 180° avec décomp., formées par le *dérivé monobenzoylé*, $C^4H^4O^2Az^3(CO.C^6H^5)$. L'aut. explique l'hydrolyse de l'éther bis-diazoacétylacétique en admettant qu'il se décompose d'abord suivant le schéma :

```
CH³                              CH³
|                                |
CO                    H² O       CO
|                       :        |
CH — Az = Az — Az = Az — CH
|                       :        |
COOC²H⁵                 :        COOC²H⁵
```

et que la partie à trois atomes d'azote donne, par élimination d'alcool étylique, la réaction : $C^6H^{11}O^3Az^3 = C^4H^5O^2Az^3 + C^2H^5OH$. Les propriétés du composé $C^4H^5O^2Az^3$ conduisent l'aut. à admettre pour celui-ci la constitution

```
        Az — AzH — CO
        ||          /
CH³ — C ———————— C = AzOH
```

de l'*isonitroso-méthyl-pyrazolone*. En effet, il donne par oxydation avec l'ac. nitrique conc. une substance blanche, F. 276°, peu sol. dans l'alcool et dans l'acétone, insol. dans le benzène, qui a la constitution

```
      Az — AzH — CO
      ||          |
CH³—C ———————— CH — AzO²
```

et par réduction avec Zn + HCl une sol. d'abord presque incolore qui rougit rapid. avec séparation d'aig. sétacées rouges. Celles-ci ont la composition $C^8H^9O^2Az^5$, et proviennent de l'oxydation de l'amine formée d'abord; leur constitution est:

```
      Az — AzH — CO            CO — AzH — Az
      ||          |            |           ||
CH³—C ———————— CH — Az = C ———————————— C — CH³
```

analogue à celle de l'ac. rubazonique de Knorr. La constitution de ces dérivés est démontrée aussi par la synthèse du produit de l'hydrolyse de l'éther bis-diazoacétylacétique, au moyen de la réaction entre l'ac. nitreux et la méthyl-pyrazolone.

L'éther bis-diazoacétylacétique donne avec le chlorure de benzoyle un *dérivé dibenzoylé*, $C^{12}H^{16}O^6Az^4(CO.C^6H^5)^2$, qui crist. de l'alcool en prismes jaunes orangés F. 150°; avec l'anhydride acétique un *dérivé monoacétylé*, $C^{12}H^{17}O^6Az^4(CO.CH^3)$, qui crist. de l'alcool en octaèdres jaunes F. 140°. Par réduction avec le zinc et ac. acétique, il donne *l'acétate de l'éther α-amino-acétylacétique*, déjà obtenu par Gabriel: $CH^3.CO.(COOC^2H^5)CH(AzH^2).CH^3COOH$. Cette réaction confirme la constitution attribuée à l'éther bis-diazoacétylacétique. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 179-194; 22/3. Florence, Inst. d'études supér. (*Rossi.*)

M. Betti, *Sur la diazotation de l'hydrazine.* II. Dans la synthèse de l'éther bis-diazoacétylacétique, il faut observer exactement les conditions nécessaires; en variant ces conditions les résultats changent complètement. Si l'on traite à froid une mol. d'éther acétylacétique par une mol. de NaOH normale et une mol. de nitrite de sodium, qu'on laisse reposer pendant 12 heures et acidifie avec un léger excès d'HCl normal, puis qu'on ajoute tout de suite une demi-mol. de sulfate d'hydrazine, on obtient une substance qui crist. de l'alcool en aig. jaunes sétacées, F. 228°. Cette substance est la *bis-diazoacétone* : $CH^3.CO.CH^2.Az:Az.Az:Az.CH^2.CO.CH^3$. Elle donne par sublimation une substance blanche de la même composition; et donne avec l'alcoolate de sodium un *sel de sodium* ; $C^6H^8O^2Az^4Na^2$, qui cristallise en écailles jaunes décomposables par la chaleur. La sol. aq. de ce sel est alcaline, et donne des pptés avec le chlorure de baryum, l'acétate de plomb et le nitrate d'argent.

Par l'action du chlorure de benzoyle sur la bis-diazoacétone en sol. alcaline, on obtient un *dérivé dibenzoylé*, $CH^3.CO.CH(COC^6H^5).Az:Az.Az:Az.CH(COC^6H^5)CO.CH^3$, qui crist. en aig. jaunes, F. 170°. Par l'action de l'anhydride acétique, il ne se forme pas de dér. acétylé.

La bis-diazoacétone donne par hydrolyse avec l'eau acidulée bouillante la *méthyl-glyoxime*, $CH^3.C(AzOH).CH(AzOH)$, F. 150°.

Lorsque l'on fait varier encore les conditions de la synthèse, en diminuant l'acidité du mélange, on obtient, avec l'éther bis-diazoacétylacétique, une autre substance que l'on peut séparer en la dissolvant dans le benzène bouillant; elle crist. de l'alcool aqueux en tables rhomboédriques jaunâtres F. 140° avec décomposition. Cette substance est l'*éther azo-diazo-bis-acétylacétique :* $CH^3.CO.(COOC^2H^5)CH.Az:Az.Az:C(CH^3).CH^2.COOC^2H^5$. Elle donne par hydrolyse avec l'eau acidulée bouillante l'isonitroso-méthylpyrazolone, déjà obtenue par hydrolyse de l'éther bis-diazoacétylacétique, et qui se forme enfin directement dans la réaction entre l'éther acétylacétique, le nitrite de sodium et le sulfate d'hydrazine, lorsque l'on diminue encore la quantité d'acide. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 201-212; 19/4. Florence, Inst. d'études supér. (*Rossi.*)

L. Lindet, *Sur l'inversion du sucre.* Quand on opère l'inversion dans un vase de verre, surtout en verre blanc, le liquide enlève à celui-ci des silicates alcalins en quantité suffisante pour saturer la légère acidité des sucres et retarder ou même arrêter la formation de sucre interverti. Dans une

même fiole, chauffée avec des solut. chaque fois renouvelées, on a des quantités de sucre réducteur qui sont entre elles comme 1, 4, 5; cet amorçage peut être fait en épuisant, pour ainsi dire, la fiole avec H^2O bouillante ou H^2O acide. Du premier coup alors, l'inversion atteint le maximum. Pour éviter les inconvénients du verre, on a pensé à prendre des vases de métal; on obtient ainsi des résultats variant de 1 à 20. Cette observation a amené l'aut. à étudier l'action des métaux sur l'inversion, en introduisant ces métaux à l'état de grenailles dans l'eau sucrée. Certains métaux : Cu, Pb, Sn, Bi activent l'inversion, d'autres comme Ni, Cr, As, Au, Pt, Ag, Hg sont indifférents; enfin les métaux tels que Co, Fe, Zn, Cd, Mg la retardent. La formation d'hydrates au contact de H^2O aérée explique ces phénomènes. Certains hydrates activent l'inversion peut-être en transportant H^2O sur le saccharose pour se réhydrater incessamment. Les hydrates à allure alcaline retardent l'inversion; enfin l'influence des métaux, qui ne peuvent former d'hydrates, est nulle. Il est à remarquer que les métaux possèdent, vis-à-vis de l'inversion, des propriétés d'autant plus actives que la chaleur dégagée par la formation de leurs composés est plus faible. Ces mêmes métaux provoquent d'autant plus l'inversion qu'ils sont moins sensibles à l'action électrolytique, dégagent moins de chaleur pour leur ionisation et ont une tension moindre de dissolution électrolytique. — *C. r.*, 1904, 138, 508-510; [22/2*]. Paris, Inst. agronomique. (*A. Granger.*)

Roux, *Bases nouvelles dérivées des sucres.* Ce mém. groupe diverses communications insérées aux *C. r.* et les coordonne. L'aut. décrit l'arabinamine, sa préparation à partir de l'arabinose, préparé à partir de la gomme du cerisier, en passant par l'arabinosoxime que l'on réduit, puis les sels principaux de cette base : oxalate, sulfate, chlorhydrate, chloroplatinate, iodhydrate, picrate. A la suite des sels, l'aut. donne les réact. avec les oxydants et les réducteurs et termine l'histoire chimique de l'arabinamine en donnant quelques dérivés organiques : diarabinoxamide, arabinamine-urée, phénylarabinamine-urée, phénylarabinamine-urée tétra-carbamique, benzalarabinamine, acétylacétonearabinamine, mercapto-arabinoxazoline. La xylamine fait suite à l'arabinamine; elle se prépare à partir de la xylosoxime que l'on réduit et transforme en iodhydrate. L'arabinamine s'extrait de l'oxalate, c'est la seule différence que présente la préparation. L'aut. ne décrit que quelques sels : iodhydrate et chlorhydrate. Dans ses conclusions, il fait ressortir que ces bases répondent à la formule générale $AzH^2.CH^2.(CHOH)^n.CH^2OH$, ayant les mêmes propriétés générales; il semble que les différences dues à la chaîne des oxhydriles ne soient plus que d'un ordre secondaire en présence du rôle important joué par la fonction amine chez ces nouvelles bases. Ce mém. fait suite et complète ce que l'aut. avait publié sur le glucamine et la galactamine. — *A. ch.*, 1904, [8], 1, 160-185; Février. (*A. Granger.*)

A. Fernbach et **J. Wolff**, *Nouvelles observations sur la formation diastasique de l'amylocellulose.* Quand on a laissé commencer l'action diastasique, la formation d'amylocellulose se poursuit, alors même que la diastase a été soumise à une t. bien supérieure à celle à laquelle elle est détruite dans l'extrait de malt. L'éb. ne diminue en rien la proportion d'amylocellulose qui peut se former; le fait de porter à l'éb. un ballon renfermant de l'amylocellulose ne modifie en rien la proportion de ce corps et sa résistance à la saccharification par l'amylase du malt. Les faits observés montrent un exemple remarquable d'une action diastasique qui n'a besoin que d'être amorcée pour se continuer d'elle-même, avec une vitesse et une intensité en relation étroite avec la quantité de diastase qui a servi à amorcer le phénomène. — *C. r.*, 1904, 138, 819-821, [28/3*]. (*A. Granger.*)

C.-F. Cross et **E.-J. Bevan**, *Hydrocellulose.* Critique du travail de Stern publié *Soc.*, 1904, 85, 336. Les résidus obtenus par ce dernier seraient des produits d'hydrolyse et de réversion. La cellulose est une substance chimique occupant une position intermédiaire entre les deux extrêmes que déterminent (*a*) l'action des hydrates alcalins, (*b*) celle des hydracides halogénés. Les aut. suggèrent de désigner par hydracellulose les dérivés obtenus par le mode (*a*) et par hydrocellulose ceux obtenus par le mode (*b*). — *Proc.*, 1904, 20, 90; 30/4, et *Soc.*, 1904, 85, 691-693; Mai. (*Ed. Salles.*)

A. Steindorff, *Action du pentachlorure de phosphore sur les urées trisubstituées.* Les composés qui prennent naissance par act. de PCl^5 sur les urées trisubstituées ont reçu le nom de *chloramidines*; la format. a lieu d'après le schéma : $R^2Az.CO.AzH.R \rightarrow R^2Az.CCl:Az.R$. Ces chloramidines sont plus stables que les chlorures d'imides; elles entrent très facilem. en réaction et se transf. notamment en guanidines, iso-urées et isothio-urées alkylées. Elles entrent de plus en réact. avec l'éth. sodium-malonique; l'eau et l'alc. en présence de quelques gouttes d'alcali les retransforment en les urées trisubstituées. L'aut. a facilem. préparé la *triphénylurée* en chauff. 1 mol. de chlorure de diphénylurée avec 2 mol. d'aniline, au b.-m. à 70-80°. Le prod. de la réact. est ensuite épuisé avec un peu d'eau et le résidu est mis à crist. dans l'alc., il a alors F. 136°. Lorsqu'on chauffe au bain de paraffine à 120-130° des quant. équimol. de triphénylurée et de PCl^5, qu'on élimine le $POCl^3$ par distillat. et qu'on fract. le résidu dans le vide, on obt. une huile j. de $Eb._{24} = 240$-250° qui, dissoute dans l'éth. de pétr. ch. puis refroidie, abandonne la *triphénylchloramidine*, $C^{19}H^{15}Az^2Cl$, formant des crist. blancs très stables à l'air, F. 90-92°. — En chauff. cette chloramidine à 190° avec 2 mol. d'aniline, il se forme le chlorhydrate de la *tétraphénylguanidine*, $C^{25}H^{21}Az^3$, crist. F. 137-140° et dont le sel de Pt fond à 240-242°. L'aut. décrit plus. autres dérivés obtenus de faç. analogue et pour lesquels nous renvoyons le lecteur à l'original. — *B.*, 1904, 37, 963-966; [1/3]. Chem. Inst. Univ. Göttingen. (*G. Laloue.*)

J.-C. Crocker et **F.-H. Lowe**, *Dérivés picrylés de l'uréthane et de la thio-uréthane.* La réaction entre le chlorure de picryle, les thiocyanates et les alcools est due à la formation de 4 thio-uréthanes, comme produits intermédiaires, qui, réagissant sur le chlorure de picryle, passent à l'état de picriminothiocarbonates. Ceci est d'accord avec ce que l'on obtient avec les cyanates, le chlorure de picryle et l'alcool; il se forme les uréthanes correspondants et dans le cas de l'alcool éthylique le picriminocar-

bonate $C^6O^6H^2Az^4$. (OC^2H^5). Le mémoire contient une série de dérivés. — *Proc.*, **1904**, **20**, 92 ; 30/4 et *Soc.*, **1904**, **85**, 646-654. Chelsea (S. W.), South. Western Polytechnic. Chem. Depart. (*Ed. Salles.*)

Carl Hell, *Sur un mode de formation simple du stilbène, du mono-4-méthoxystilbène et de l'α-méthylstilbène.* — *B.*, **1904**, **37**, 453-458 ; [28/1]. Lab. allg. Chem. Techn. Hochsch. Stuttgart. (*G. Laloue.*)

C.-L. Jackson et **H.-A. Carlton**, *Sur le tétrachlorodinitrobenzène.* On obt. le trichlorotrinitrobenzène en faisant bouillir avec un réfrigérant à reflux le trichlorodinitrobenzène avec de l'ac. nitrique et de l'ac. sulfurique. Le tétrachlorodinitrobenzène fut préparé en partant du tétrachlorobenzène non symétrique ; il fond à 162°. Avec l'aniline à 100°, il donne le chlorotrianilinedinitrobenzène de couleur rouge foncé fondant à 179° ; il ne forme pas de sel. Sa constitution fut déterminée en préparant le tribromochlorodinitrobenzène, F. 208°, à partir de la tribromoaniline ordinaire, et traitant avec l'aniline ; il donna le même chlorotrianilinedinitrobenzène fondant à 179°, d'où on conclut que sa structure correspond à $(C^6H^5AzH)^3$ 1 : 3 : 5. $Cl^6(AzO^2)^2$, 2 : 4, de sorte que la conduite du composé tétrachloré est la même que celle du tétrabromodinitrobenzène.

Le trichloroanilinedinitrobenzène forme des composés d'addition analogues à des sels avec de l'eau de crist. ; on les obtient en faisant cristall. le composé trianiliné dans différents solvants, et à l'exception du composé avec le chlf. ils sont stables à l'air ou dans le vide ; mais ils perdent le composé d'addition à 100°.

Le tétrachlorodinitrobenzène avec l'éthylate de sodium donne lieu à deux réactions simultanées : dans l'une on obtient l'éther triéthylique de la phloroglucine fondant à 76°, ou l'éther diéthylique, F. 102-103° ; dans l'autre, on obtient l'éther diéthylique de la tétrachlororésorcine, F. 73°.

Avec le malonate de sodium, on obtient l'éther trichlorodinitrophénylmalonique F. 82° ; on trouve aussi un produit, F. 87-88° correspondant à l'éther trichlorodinitrophénylacétique. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 4, 360-386 ; Avril. (*E. Theulier.*)

Arnold Reissert, *Sur la condensation entre des nitrodérivés aromatiques et des combinaisons possédant des groupements méthyléniques capables d'entrer en réaction.* Il se forme des composés de nature très complexe dont la constitution n'a pu encore être déterminée ; ces composés ne cristallisent pas et n'ont jusqu'ici donné aucun dérivé cristallisé. — *B.*, **1904**, **37**, 831-838 ; [20/2]. (*G. Laloue.*)

Th. Zincke et **A. Kuchenbecker**, *Action du chlorure de chaux sur les combinaisons diazoïques et isodiazoïques.* L'act. du chlorure de chaux sur l'ac. diazobenzène-p-sulfonique, $C^6H^4\langle{}^{Az^2}_{SO^3}$, fournit : 1° l'ac. o-dinitroazobenzène-p-disulfonique $(SO^3H)(AzO^2)C^6H^3.Az : Az.C^6H^3(AzO^2)(SO^3H)$, crist. en aig. j.-rouge, et donnant par réduction l'ac. o-diamidoazobenzène-p-disulfonique, l'ac. azobenzène-p-sulfonique, l'ac. o-diaminohydrazobenzène-p-disulfonique et l'ac. o phénylènediamine-p-disulfonique ; 2° la 2-nitro-4 : 6-dichloraniline, aig. j. F. 100°.

L'act. du chlorure de chaux sur l'ac. dibromo. diazobenzène-m-sulfonique donne l'ac. tétrabromoazobenzène-m-disulfonique ; avec l'ac. tribromodiazobenzène-m-sulfonique, on obt. le tribromochloronitrobenzène.

L'act. du chlorure de chaux sur le chlorure de diazo-benzène fournit la 2-nitro-4 : 6-dichloraniline ; avec le chlorure de p-nitrodiazobenzène, on obt. le p-dinitroazobenzène.

Le sel isodiazoïque de l'ac. p-sulfanilique, traité par le chlorure de chaux, donne l'ac. p-sulfodiazobenzène, $SO^3H.C^6H^4.AzH.AzO^2$, dont les aut. ont prép. plusieurs sels. — *A.*, **1903**, **330**, n° 1, 1-37 ; 4/12. Marburg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

W. Lenz, *Action du chlorure de chaux sur l'acide o-dibromodiazobenzène-p-sulfonique.* L'act. du chlorure de chaux sur cet ac. fournit l'ac. tétrabromoazobenzène-p-disulfonique $(SO^3H)C^6H^2Br^2.Az : Az.C^6H^2Br^2(SO^3H)$. Mais il est possible d'isoler le sel de Ca d'un prod. intermédiaire, qui constitue un diazohypochlorite $(SO^3H)C^6H^2Br^2.Az(OCl).Az(OH)^2$. Celui-ci, traité par HCl, donne l'ac. de l'o-dibromo-p-sulfodiazobenzène $(SO^3H)C^6H^2Br^2.AzH.AzO^2$, dont l'aut. a prép. plusieurs sels. De ce dernier, on élimine assez facil. le groupe sulfonique ; l'ac. du dibromodiazobenzène qui se forme se transpose aussitôt et l'on obt. l'o-dibromo-p-nitraniline $(AzO^2)C^6H^2Br^2(AzH^2)$. — *A.*, **1903**, **330**, n° 1, 37-46 ; 4/12. Marburg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

A. Maué, *Action du chlorure de chaux sur l'acide m-xylidinesulfonique diazoté.* L'act. du chlorure de chaux sur cet ac. fournit l'ac. azo-m-xylène-m-disulfonique $(SO^3H)(CH^3)^2C^6H^2.Az : Az.C^6H^2(CH^3)^2(SO^3H)$, dont l'aut. a prép. divers sels. — *A.*, **1903**, **330**, n° 1, 46-49 ; 4/12. (*L.*)

Th. Zincke et **A. Kuchenbecker**, *Action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur les acides azobenzènedisulfoniques.* HCl réagit à 160° sur l'ac. o-dinitroazobenzène-p-disulfonique avec form. de tétrachloroazobenzène ; avec HBr, la réduction va plus loin et il se forme surtout du tétrabromobenzène. L'ac. tétrabromoazobenzène-m-disulfonique, traité par HCl, donne l'ac. dichlorométanilique et la 2 : 3 : 4-trichloraniline ; Br fournit les prod. corresp. Enfin, HCl réagit sur l'ac. m-azoxylènedisulfonique en donnant un dér. de la diphénylamine, et sur l'ac. azoxylènesulfonique avec form. d'ac. hydrazoïque ; avec le second, HBr donne l'ac. m-xylidinesulfonique. — *A.*, **1903**, **330**, n° 1, 50-60 ; 4/12. Marburg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

P. Lemoult, *Sur les bases phospho-azotées du type $(R.AzH)^3P : AzR$.* On aborde la préparation des nouveaux composés par celle des chlorhydrates qui résultent de l'action longtemps prolongée

de PCl^5 sur les amines. Trois at. de Cl sont remplacés dans PCl^5 par AzHR ; le 4e n'est substitué que beaucoup plus difficil. et le 5e résiste. Du produit coulé dans H^2O ac. on extrait une masse blanche, formée en majeure partie d'un dérivé arylamidé O : $P(AzHR)^3$, très sol. dans l'alcool, et de chlorhydrate de la base étudiée, très peu sol. dans ce solvant. Les nouvelles bases présentent, dans leurs sels, beaucoup d'analogies avec la base anilidée ; elles en diffèrent en ce que leurs sulfates sont sol. dans l'alcool alors que les sulfates ac. ou neutre de la base-type sont d'une insolubilité caractéristique. Les bases sont beaucoup moins stables que la base anilidée ; en essayant de les préparer en décomp. leurs sels, on ne trouve que leurs produits de destruction, entre autres l'amine génératrice ou des substances plus complexes dont F. est voisin de 100°. L'aut. a obtenu à partir d'o-toluidine le chlorhydrate $Cl.P(AzH.C^6H^4CH^3)^4$ ainsi que les azotate et chloroplatinate. L'as-m-xylidine donne des composés tels que $Cl.P(AzHC^6H^3.(CH^3)^2)^4$; l'aut. a obtenu aussi les azotate et chloroplatinate. — *C. r.*, 1904, 138, 815-816 ; [28/3*]. (*A. Granger.*)

F. Taboury, *Action du soufre et du sélénium sur les combinaisons organomagnésiennes des hydrocarbures aromatiques mono et di-halogénées dans le noyau.* Par action de O sur les composés organomagnésiens des hydrocarbures aromatiques monobromés et dihalogénés dans le noyau, M. Bodroux a obtenu un certain nombre de phénols. Avec S et Se, on a des thio et séléno-phénols, en même temps qu'il se produit des disulfures ou diséléniures. Dans une solut. éthérée contenant une demi-mol. gr. de composé organo-magnésien, on projette 16gr. de S ou 40gr. de Se, pulvérisés et secs. Le liq. entre en éb. On achève au b.-m. quand la réact. se calme. On traite par H^2O acidulée en évitant une trop grande élévation de t., car on aurait un dég. de H^2S ou H^2Se à redouter. Après évaporation de l'éther, le thio ou séléno-phénol est entraîné à la vapeur de H^2O ou dissolution dans KOH. L'aut. a obtenu les corps suivants : $C^6H^5.HS$, $C^{10}H^7.HS$, C^6H^4BrSH, $C^6H^4Cl.SH$, $C^{10}H^6Br.SH$, $C^{10}H^6Cl.SH$ et les disulfures correspondants, C^6H^5SeH et $C^{10}H^7SeH$ et les diséléniures $(C^6H^5)Se$, $(C^{10}H^7)^2Se$. — *C. r.*, 1904, 138, 982-983 ; [18/4*]. (*A. Granger.*)

Th. Zincke et **R. Krüger**. *Action du brome et du chlore sur les phénols (X). Action du brome sur le p-dioxydiphénylméthane.* Le p-dioxydiphénylméthane, en sol. acétique, prend facil. 4 at. Br pour donner le tétrabromo-p-dioxydiphénylméthane $(OH)C^6H^2Br^2.CH^2.C^6H^2Br^2(OH)$, aig. brill., F. 226°-227°. Ce corps peut à la longue absorber encore 2 Br en formant un hexabromure analogue, F. 204°. Ce dernier, chauffé en tube scellé avec Br à 100°, en absorbe encore 1 at. en donnant un heptabromure, crist. en prismes ou en aig. F. 205°, et qui a les propriétés d'un pseudo-bromure $O:C^6H^2Br^2.CHBr.C^6HBr^3(OH)$; il perd facil. HBr avec formation d'hexabromoxybenzylidènequinone $O:C^6HBr^3:CH.C^6HBr^3.OH$, F. 245°, donnant des sels. L'heptabromure, décomposé par l'eau en sol. acétonique, se transf. en hexabromodioxydiphénylcarbinol $(OH)C^6HBr^3.CH(OH).C^6HBr^3(OH)$, F. 247-250°; on en obt. facil. les dér. méthylé, F. 179°, éthylé, F. 189°-190°, et acétylé, F. 225°-226°, dans le groupe CH(OH). — *A.*, 1903, 330, n° 1, 61-81; 4/12. Marburg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

Et. Barral, *Chloruration du carbonate de phényle en présence de l'iode.* En faisant passer Cl dans une sol. de carbonate de phényle, additionné de 5 °/₀ I, dans CCl^4, on a le carbonate neutre de paramonochlorophényle-1:4 $CO(OC^6H^4Cl)^2$. En faisant absorber à une sol. de carbonate de phényle et d'I dans CCl^4 2 at. de Cl pour 1mol. de carbonate, on obtient un mél. de carbonate de phényle non transformé, de carbonate neutre de paramonochlorophényle et de carbonate mixte de phényle et paramonochlorophényle $CO(OC^6H^5)OC^6H^4Cl^{1.4}$, F. 95°-96°. On obtient des dérivés plus chlorés en faisant passer Cl dans du carbonate de phényle additionné de I et fondu vers 90°-154°. A 90°, on a le carbonate mixte déjà décrit, puis le carbonate neutre de paramonochlorophényle. Vers 140°, il se produit un peu de carbonate mixte de paramonochlorophényle et de dichlorophényle (probablement 1:2:4) $CO(OC^6H^4Cl)OC^6H^3Cl^2$, ainsi qu'un isomère, F. au-dessus de 100°. En insistant, on a un mél. de deux carbonates neutres de dichlorophényle : α, F. 122°-123°; β, F. 88°-89° probablement. En portant à 150°-155° et poursuivant l'action de Cl pendant 1 mois, on a eu : 1° un carbonate mixte de dichloro et trichlorophényle, F. 94°; 2° le carbonate neutre de trichlorophényle-1:2:4:6, F. 153°-154°. Ce carbonate s'obtient aussi par l'action de Cl sur le carbonate de phényle en solut. dans CCl^4, en présence de $AlCl^3$, par chloruration en présence de $SbCl^3$, par l'action de $COCl^2$ sur une solut. alcaline de trichlorophénol-1:2:4:6. — *C. r.*, 1904, 138, 909-911; [11/4*]. (*A. Granger.*)

Et. Barral, *Chloruration du carbonate de phényle en présence du chlorure d'antimoine.* En présence de I, la chloruration atteint péniblement, comme dernier terme, le carbonate neutre de trichlorophényle. En remplaçant I par $AlCl^3$, le carbonate de phényle en solut. chlorocarbonique absorbe Cl à froid, plus rapid. à chaud, et le liquide devient noirâtre. La chloruration s'arrête au carbonate cité plus haut. En portant la t. à fusion, toujours en présence de $AlCl^3$, on obtient des corps mélangés à des produits de décomp. noirâtres, goudronneux. Le chlorure de Sb substitué à $AlCl^3$ donne aussi des produits noirâtres, mais la séparation des dérivés chlorés est plus facile. Le carbonate de phényle est fondu avec 5 °/₀ de $SbCl^3$, puis traité par un courant de Cl. Quand la chloruration dépasse le carbonate de trichlorophénol, il se forme des chlorophénols plus chlorés que le carbonate obtenu, par ex. du pentachlorophénol en même temps que du carbonate de trichlorophényle, de la quinone tétrachlorée quand Cl n'est pas suffisamment sec, du chlorure de Julin C^6Cl^6 lorsqu'on arrive au carbonate de pentachlorophényle. En opérant vers 90°, on a un carbonate mixte de di et de trichlorophényle, F. 130°. En continuant à élever la t. on a du carbonate de trichlorophényle, puis un carbonate mixte de tri et tétrachlorophényle, F. 175°-176°, du carbonate de tétrachlorophényle, F. 155°-156°; vers 180°-190° on arrive à un carbonate mixte de tétra et pentachlorophényle, F. 168°-169°; enfin le dernier terme de la série est le carbonate de pentachlorophényle, F. 258°. — *C. r.*, 1904, 138, 980-982; [18/4*]. (*A. Granger.*)

W. Borsche et **A.-D. Berkhout**, *Action du formaldéhyde sur les p-nitrophénols.* Par l'act.

du formaldéhyde sur le p-nitrophénol en présence d'H^2SO^4, il se forme immédiat. un corps crist. $C^8H^7O^4Az$, F. 148°, qui résulte de la condens. de 2 mol. du premier avec une du second. Il se forme probabl. d'abord la 5-nitrosaligénine $AzO^2.C^6H^3(OH).CH^2OH$, qui réagit avec une 2° mol. de CH^2O et éliminat. d'eau en formant l'éther méthylénique de la 5-nitrosaligénine $AzO^2.C^6H^3\langle{}^{O.CH^2}_{CH^2.O}\rangle$. La constit. de ce comp. a été vérifiée par son oxydation en éther $AzO^2C^6H^3\langle{}^{O.CH^2}_{CO.O}\rangle$, F. 110°, qui est hydrolysé par NaOH en ac. 5-nitrosalicylique.

Le 5-nitrocrésol-2 réagit de la même façon avec le formaldéhyde en donnant l'éther méthylénique de l'alcool 3-méthyl-5-nitro-2-oxybenzylique, F. 133°. Il est oxydé en un éther F. 143°, qui fournit par hydrolyse l'ac. nitrocrésotinique, F. 199°, $(CH^3)C^6H^2(OH)(CO^2H)AzO^2$. Le 6-nitrocrésol-3 se comporte de même; l'éther méthylénique, son prod. d'oxyd. et l'ac. nitrocrésotinique corresp. fondent respectiv. à 137°, 96° et 219°.

L'α-nitro-α-naphtol se condense avec le formaldéhyde en donnant: 1° l'éther méthylénique de l'alcool 1-nitro-4-oxynaphtylique, F. 149°, dont le prod. d'oxydat., F. 167°-168°, fournit par hydrolyse l'ac. 1-nitro-4-oxynaphtalène-3-carbonique, F. 202°; 2° le 1 : 1'-dinitro-4 : 4'-dioxy-3 : 3'-dinaphtylméthane, aig. j. citron, F. > 200°. — *A.*, **1903**, **330**, n° 1, 82-107; 4/12. Goettingen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

F. von Hemmelmayr, *Action de l'acide nitrique sur l'acide β-résorcylique et quelques dérivés de ce dernier.* L'ac. nitrique (D=1,4) ne réagit pas à froid sur l'ac. β-résorcylique ; à chaud, il se forme de l'ac. monitro-β-résorcylique et de l'ac. styphnique. Un ac. plus conc. réagit déjà à froid en donnant les mêmes dér.

L'ac. mononitro-β-résorcylique, F. 215°, est un ac. tribasique; ses sels primaires et secondaires sont seuls stables; les sels tertiaires sont déjà décomp. par CO^2. Son éther méthylique, obt. par act. de HCl gaz. en sol. méthylalcool., fond à 167°. L'action d'un excès de CH^3I sur le sel de Na tertiaire en présence d'alc. méthyl. et de méthylate de Na à 130° donne le même éther méthylique, ainsi qu'un peu d'ac. libre. Le sel secondaire de Ba donne le même résultat. Cette réact. singulière peut s'expliquer de la façon suivante : 1° $(AzO^2)C^6H^2(ONa)^2(CO^2Na)+2CH^3OH+CH^3I=(AzO^2)C^6H^2(OH)^2CO^2CH^3+2CH^3ONa+NaI$; 2° $CH^3ONa+CH^3I=CH^3.O.CH^3+NaI$. Il se formerait donc secondairement l'éther diméthylique.

L'ac. nitro-β-résorcylique est réduit par Sn+HCl en ac. amido-β-résorcylique, F. 193°, qui se laisse diazoter par $KAzO^2$ et HCl. — *M.*, **1904**, **25**, n° 1, 21-45; Janvier. Graz, Chem. Lab. der Landesoberrealschule. (*L.*)

Hugo Kauffmann et **Erwin de Pay**, *Préparation de la nitrorésorcine volatile.* Les aut. ont réussi cette préparation en sulfonant d'ab. la résorcine et ne la nitrant qu'ensuite. Le prod. de la réaction est ensuite débarrassé des groupem. sulfo. Dans la 1re phase. il se forme d'ab. un ac. disulfonique, déjà décrit par Picard et Humbert (*B.*, 9, 1780), dont les aut. ont fixé la constitution. Comme les groupes sulfo ne peuvent guère se placer qu'en les posit. o- et p- par rapport aux hydroxyles de la résorcine et comme, d'autre, part la nitrorésorcine résultant de cet ac. nitrodisulfonique a son groupe nitro en position 2, l'ac. disulfonique et l'ac. nitrodisulfonique ne peuvent avoir que les form. ci-contre. La sulfonation se fera avantageusem. à ch.; la nitration devra être faite à fr. (10 à 15°), faute de quoi il y aurait format. de dérivés polynitrés. Enfin l'éliminat. des groupes sulfo se fera par ébullit. du prod. de la réact. avec de l'eau. Il est inutile d'isoler les prod. interméd. de cette préparat. de la nitrorésorcine. Suit la partie expérimentale. — *B.*, **1904**, **37**, 725-727; [11/2]. Lab. allg. Chem. Tech. Hochschule. Stuttgart. (*G. Laloue.*)

OH; SO^3H; OH; SO^3H et OH; SO^3H; AzO^2; OH; SO^3H

Fr. Fichter et **Auguste Sulzberger**, *Sur la phénylbenzoquinone et sur quelques dérivés du diphényle.* — *B.*, **1904**, **37**, 878-884; [26/2]. Lab. Univ. Basel. (*G. Laloue.*)

S.-F. Acree, *Sur les o-, m-, et p-tolyldiphényl-carbinols.* Le *diphényl-p-tolylcarbinol*, $(C^6H^5)^2(CH^3.C^6H^4)C.OH$, s'obt. en préparant, à partir de 10 gr. de bromotoluène, une sol. éth. de bromure de p-tolyl-magnésium et faisant bouillir cette dernière pend. 2 h. avec 8 gr. de benzophénone. Le prod. est agité à fr. avec SO^4H^2 dilué et la couche supérieure est séchée sur SO^4Na^2. On évapore et fractionne le résidu sous 20 mm. de pression. La fraction 220-250° est mise à cristall. dans la ligroïne et a alors pour F. 73-74°. Le rendement en carbinol pur était de 3 gr.,25. — De façon analogue, on obt. le *diphényl-o-tolylcarbinol*, $C^{20}H^{18}O$, F. 98°; Eb^{24}=240-245°, très fac. soluble dans bzn. et l'éth. Enfin le *diphényl-m-tolyl-carbinol* s'obt. en chauff. pend. 5 h. 20 gr. de m-bromotoluène, Mg et 12 gr. de benzophénone; il forme des crist. un peu hygroscopiques, F. 65°, Eb^{19}=240-245°. — *B.*, **1904**, **37**, 990-994; [2/3]. I. Chem. Lab. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

F. Ullmann et **Burkhard-Frey**, *Sur la préparation des p-alkylaminobenzaldéhydes.* Les aut. ont établi que la mat. colorante que l'on obtient dans la préparat. des comb. aminoacridinium, et qui cependant n'appartient pas au groupe des mat. colorantes dérivées de l'acridine, constitue un prod. de condensat. du diméthyl-aminobenzaldéhyde avec une base aromatique et qu'elle appartient à la classe des comb. azométhiniques. Dans la préparat. de la *rubifuchsine* (d'après la méth. Moehlau et Fritsche, *B.*, **16**, 2279), il y a format., comme prod. secondaire, d'*anhydro-p-diméthylaminobenzaldéhyde-p-aminodiméthylaniline*, $(CH^3)^2Az.C^6H^4.CH : Az.C^6H^4.Az(CH^3)^2$, surtout étudiée par Bender

(*B.*, 28, 110); ce prod. contrairement aux indicat. de ce dernier, ne se décompose pas en ses composants par ébullit. avec HCl, comme le fait la benzylidène-aniline. Mais les aut. ont trouvé maintenant que l'on pouvait isoler l'aldéhyde de la comb. benzylidénique en opérant comme il suit: 1° On fait agir AzO^2H sur la solut. de la base dans un ac. faible; il y a alors diazotation de la p-aminodiméthylaniline, et le p-diméthylaminobenzaldéhyde ainsi mis en liberté se ppte par addition d'acétate de sodium. 2° Lorsqu'on traite une solut. de la base dans l'ac. acétique par le formaldéhyde, ce dernier fournit avec l'aminodiméthylaniline une comb. méthylénique soluble, tandis que l'aldéhyde se ppte.

Lorsqu'on a en vue la préparation des phénylhydrazones ou des oximes des alkylaminobenzaldéhydes, on n'a pas besoin de scinder au préalable la comb. benzylidénique, et l'on peut faire réagir directem. la phénylhydrazine ou l'hydroxylamine.

Sous l'act. de l'ald. formique sur les anilines alkylées en présence de HCl, il y a d'abord fixation avec formation des alcools corresp. selon l'équation : $COH^2 + C^6H^5.Az(CH^3)^2 = HO.CH^2.C^6H^4.Az(CH^3)^2$. Ceux-ci sont ensuite oxydés par la nitrosodiméthylaniline pour donner l'aldéhyde corresp. qui se réunit avec la p-amino-diméthylaniline pour former l'anhydrobase: $2(CH^3)^2Az.C^6H^4.CH^2OH + OAz.C^6H^4.Az(CH^3)^2 = 2H^2O + (CH^3)^2Az.C^6H^4.CH : Az.C^6H^4.Az(CH^3)^2 + (CH^3)^2Az.C^6H^4.COH$. Par cette méth. les aut. ont pu facilem. transf. en des aldéhydes correspondants, l'éthylaniline, la diéthyl, diméthyl- et méthyléthylaniline, la méthyl- et l'éthyl-o-toluidine et enfin la m-chlorodiméthylaniline.

Pour la partie expérimentale, nous renvoyons à l'original.— *B.*, 1904, 37, 855-866; [20/2]. Lab. Univ. Genève. (*G. Laloue.*)

Ferd. Henrich et **A. Wirth**, *Sur des oximes stéréoisomères de la dypnone.* Récemment, C. Harries et F. Gollnitz (*A.*, 330, 229) ont décrit sous le nom de dypnone-hydroxylamine (form. I.) un prod. d'addit. entre l'hydroxylamine et la dypnone. Ce corps avait été obt. de faç. analogue à la dypnonoxime, que Delacre (*Bull. Acad. roy. Belg.*, [3], 20, 471) avait obtenue impure et de F. à peu près 65°. Les aut. ont trouvé qu'on pouvait obtenir cette dernière pure et avec un rend. presque quantitatif en effectuant l'oximation de la dypnone en sol. alcal. d'après les indications de Auwers (*B.*, 22, 604).

(I) $C^6H^5.C.CH^2.C^6H^5$ with CH^3 and AzHOH on the C — (II) $C^6H^5.C(CH^3) : CH.C.C^6H^5$ ‖ HOAz — (III) $C^6H^5.C(CH^3) : CH.C.C^6H^5$ ‖ AzOH

L'*anti-dypnonoxime* (form. II) ainsi obtenue est en longues aig. fines, blanches, F. 78°; fac. sol. et stable, ne se transformant pas en son isomère qui a pris naissance lorsque la dypnone fut chauffée à l'éb. pend. 5h. avec un léger excès de chlorhydrate d'hydroxylamine. Ce deuxième prod. est stéréoisomère dans le sens de la théorie de Hantzsch-Werner; c'est la *syn-dypnonoxime* (form. III) se présentant sous forme de crist. durs, incolores, F. 134°; diff. sol.; elle est instable et se transf. à chaud et en présence de SO^4H^2 conc. en son isomère, F. 78°. — Les aut. continuent cette étude et publieront des résultats détaillés dans un autre recueil. — *B.*, 1904, 37, 731-734; [15/2.] Chem. Lab. Univ. Erlangen. (*G. Laloue.*)

R. Fosse, *Transformation de l'éther diphénylcarbonique en acide orthophénoxy-benzoïque et en orthophénoxybenzoate de phényle.* En chauffant l'éther diphénylcarbonique en présence de K^2CO^3 ou Na^2CO^3, on voit se former de grosses bulles qui disparaissent à la surface du liquide. Avec peu de carbonate alcalin, il y a production de CO^2, C^6H^5OH et éther diphényl-salicylique ou orthophénoxy-benzoate de phényle; il se forme également une trace d'oxyde de phényle et d'ac. orthophénoxybenzoïque ou éther mono-salicylique. Avec un grand excès de Na^2CO^3, on obtient CO^2, C^6H^5OH, de l'ac. phénoxybenzoïque principalement, une trace d'oxyde de phényle et une faible quantité de phénoxybenzoate de phényle. Suivant que la quantité de carbonate alcalin introduite sera faible ou grande, on peut donc avoir soit le phénoxy-benzoate, soit l'ac. phénoxybenzoïque. Le phénoxy-orthobenzoate de phényle s'obtient aisément en chauffant 10gr. de carbonate de phényle et 0gr.,5 de Na^2CO^3. A 220°, il y a dég. de CO^2 et il se condense des vapeurs de C^6H^5OH et de carbonate de phényle. On dissout dans l'eau chaude le résidu. La solut. acidifiée laisse déposer de l'ac. phénoxy-benzoïque en petites quantités. On lave l'huile insol., séparée par addition de H^2O chaude au produit de la réact., avec NaOH diluée et chaude. La masse solide est recristallisée dans l'alcool et donne des aig. F. 109°. Par l'action des alcalis, de NaOH à 40°, on transforme à l'éb. l'éther précédent en une masse jaunâtre de diphénopyrone, F. 174°.

Pour obtenir l'ac. orthophénoxybenzoïque, on distille 30gr. de Na^2CO^3 avec 30gr. de $CO^3(C^6H^5)^2$. Le résidu, obtenu en chauffant à 250°-290°, est traité par H^2O bouillante et l'on filtre pour séparer la xanthone et une huile insol. à odeur d'oxyde de phényle. La solut. alcaline acidifiée dépose une huile qu'on dissout dans H^2O bouillante faiblement alcoolisée. Par refroid., après filtration, il se dépose l'ac. cherché, F. 113°. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 250-257; 5/3. (*A. Granger.*)

R. Fosse et **A. Robin**, *Sur deux nouveaux acides orthophénoxybenzoïques.* L'ac. paracrésyloxy-p-crésylorthométhyloïque ou diméthyl-4 : 4'-phénoxy-orthobenzoïque s'obtient en chauffant le carbonate de paracrésol avec un peu de Na^2CO^3 au delà de 200°. L'ac. paracrésyl-oxy-paracrésylorthométhyloïque fond à 113°-114° en tube fermé. Une petite quantité de ce corps, traitée par H^2SO^4 conc. et chauffée au b.-m., puis versée dans H^2O, donne un ppté blanc. On traite ce corps par NaOH, par H^2O et fait cristalliser dans l'alcool chaud. On l'obtient en belles aig. jaunes, F. 142°, de diméthyl-4 : 4'-diphénopyrone. Le procédé précédent donne l'ac. orthocrésyl-oxy-orthocrésylorthométhyloïque en partant du carbonate d'orthocrésol et Na^2CO^3. Cristallisé dans l'éther de pétr., il fond à 115°. H^2SO^4 le transforme en diméthyldiphénopyrone, F. 172°. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 264-267; 5/3. Lille, Inst. chim. (*A. Granger.*)

F. Ullmann, *Sur un nouveau mode de préparation de l'acide phénylsalicylique.* Communication préliminaire. L'aut. en commun avec W. Bader, H. Kipper et E. Tedesko a obtenu un grand nombre de dérivés de la diphénylamine en échangeant l'at. d'halogène de l'ac. o-chlorobenzoïque contre des amines aromatiques. Ces produits peuvent être fac. transf. soit en des acridones corresp. soit en les dérivés diphénylaminiques asym. qui n'avaient été obtenus jusqu'ici qu'avec de grandes difficultés. — C'est également avec facilité qu'on peut échanger l'halogène contre un reste phénolique, lorsqu'on opère en présence de Cu métall. agissant comme catalyseur. Si l'on chauffe une solut. phénolique d'o-chlorobenzoate de potassium et qu'on ajoute un peu de Cu, il se forme l'*ac. phénylsalicylique* (F. 113°) déjà préparé par Graebe (*B.*, 21, 502) à partir du salol. C^6H^4Cl $CO^2K + HOC^6H^5 = C^6H^4(COOH)_{[1]}(OC^6H^5)_{[2]} + KCl$.

L'aut. annonce encore qu'en collaborat. avec A. Lehner il a obtenu avec un très bon rendement de l'*ac. diphénylsulfo-o-carbonique* en chauffant ensemble l'ac. benzène-sulfinique et l'ac. o-chlorobenzoïque. Il publiera bientôt des détails sur ces recherches. — *B.*, 1904, 37, 853-854 [20/2.]. Lab. Univ. Genève. (*G. Laloue.*)

Hugo Bauer, *Sur la préparation des dialkylphtalides.* On peut préparer assez facilem. ces comb. avec de bons rend. (75 à 80 % de la théorie) en traitant l'*anhydride phtalique* par les dérivés *alkylomagnésiens.* On ajoute peu à peu à une solut. éth. refroidie de 2 mol. de CH^3MgI ou de C^2H^5MgI, 1 mol. d'anhydride phtalique finem. pulv. Après repos d'1h. on décompose par SO^4H^2 dilué, épuise à l'éther et débarrasse le résidu de son ac. phtalique par un traitement à CO^3Na^2. *Le diméthylphtalide*, $C^6H^4\langle{}^{C(CH^3)^2}_{CO-O}\rangle$, crist. dans l'éth. de pétr.; F. 67°-68°; Eb. 274°-275°; fac. sol. dans l'alc. et l'éth.; sol. dans NaOH; peu sol. dans H^2O. Fondu avec KOH il donne de l'ac. benzoïque. — AzO^3H fumant donne un *dérivé mononitré* $C^{10}H^9O^4Az$ crist. dans l'éth. de pétr. en aig. feutrées de F. 131°-132°. Le *diéthylphtalide*, $C^{12}H^{14}O$, crist. en pyramides dans l'éth. de pétr., F. 54°. Fondu avec KOH, il donne aussi de l'ac. benzoïque. Le *dérivé mononitré* corresp. fond à 103°-104°; il est en aig. jaunes. — *B.*, 1904, 37, 735-737; [Févr. 04]. Lab. allg. Chem. Techn. Hochschule, Stuttgart. (*G. Laloue.*)

Constantin Béis, *Action des composés organo-magnésiens mixtes sur la phtalimide et la phénylphtalimide.* En traitant la phtalimide par $Mg(C^2H^5)Br$ on obtient un corps que l'aut. rattache au groupe de l'isoindol, l'isoindolone $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CH}\rangle Az$. Par action des éthyl, isobutyl, isoamylbromures de Mg, on a les éthyl, isobutyl, isoamylindolones, F. 210°, 180°, 115°. Ces corps ne sont pas des nitriles cétones, ils ne donnent ni semicarbazone, ni phénylhydrazone, ni réact. colorées des cétones. Na, Zn ne réduisent pas ces corps. — *C. r.*, 1904, 138, 997-999; [18/4*]. (*A. Granger.*)

Eug. Bamberger, *Sur l'action du sulfate de diméthyle sur l'anthranile et sur l'o-aminobenzaldéhyde. Contribution à la connaissance de l'anthranile* (9e *Mémoire sur l'anthranile.*) Dans ses précédentes publications, l'aut. a montré d'abord que l'*anthranile* pouvait posséder l'une des form. I ou II, puis que c'est la form. II qui devait être choisie définitivem. Récemment Gust. Heller (*B.*, 36, 4178) a prétendu avoir obtenu, par act. du sulfate de diméthyle sur l'anthranile, un produit qu'il consi-

(I) $C^6H^4\langle{}^{AzH}_{CO}$ (II) $C^6H^4\langle{}^{Az}_{CH}\rangle O$ (III) $C^6H^5\langle{}^{Az.CH^3}_{CO}$ (IV) $C^6H^4\langle{}^{Az}_{C(CH^3)}\rangle O$

dérait comme étant le *Az-méthyl-anthranile* (form. III) et qui serait bien plus voisin de l'anthranile que le C-méthylanthranile (form. IV) préparé par Bamberger et Elger (*B.*, 36, 1611). — L'aut. montre maintenant; 1° par les propriétés groupées sous forme de tableau, que le C-méthylanthranile est bien plus voisin de l'anthranile que le Az-méthylanthranile de Heller et 2° que le prod. de Heller n'est pas le Az-méthylanthranile, mais bien un mélange d'o-diméthylaminobenzaldéhyde, d'o-monométhylaminobenzaldéhyde et d'un peu d'o-aminobenzaldéhyde. — *B.*, 1904, 37, 966-990; [27/2]. Polytechnikum. Zürich. (*G. Laloue.*)

Otto-C. Billeter, *Action du cyanate d'argent sur les chlorures d'acides* (III). *Benzène-sulfonylisocyanate.* Pour préparer ce composé, $C^6H^5.SO^2Az.CO$, à partir du sulfochlorure de bzn. et du cyanate d'Ag, il faut chauffer à 140°, pour amorcer; la réaction se poursuit alors, la temp. s'élevant d'elle-même à 245°, tandis que la masse mousse et qu'il se dégage des vapeurs ayant une odeur insupportable. On épuise le prod. avec de l'éth. *absolument* anhydre. Le sulfonylisocyanate de bzn (rend. 35 à 40gr. pour 100gr. de chlorure) constitue un liq. à odeur légèrem. piquante, $Eb^9 = 129°.6$ et $Eb^{13,5} = 139°,4$; $D^{19} = 1,369$; il est sol. dans chlf., éth. et bzn. en toutes proportions. En présence de H^2O, il se décompose en CO^2 et *benzène-sulfamide*, F. 151°. — SO^4H^2 conc. provoque aussi un départ de CO^2 avec format. de sulfate de benzène-sulfamide, $C^6H^7O^2AzS.SO^4H^2$ crist. dans l'alc. en tablettes, F. 236-239°, et d'*ac. benzène-sulfonique.* — $AlCl^3$ donne du *sulfochlorure de benzène;* en présence de bzn. il se forme de la *benzoylbenzène-sulfamide* (F. 146°) et de la *diphénylsulfone*, F. 124°, insol. dans NaOH. — L'aut. décrit encore les modes d'obtention du *benzoylsulfonyluréthane*, F. 109°; de l'*éth. phénylique de l'ac. benzène-sulfonylcarbaminique*, $C^6H^5.SO^2.AzH.COOC^6H^5$, crist. dans H^2O, F. 123°; de la *benzène-sulfonylurée*, $C^6H^5.SO^2.AzH.CO.AzH^2$, pet. aig. feutrées de F. 167°,4; de la *Az-phényl-Az'-benzène-sulfonylurée*, $C^6H^5.SO^2.AzH.CO.AzH.C^6H^5$, poudre crist. dans chlf. F. 158°,4; de l'*Az-éthylphényl-Az'-benzène-sulfonylurée*, $C^6H^5.SO^2.AzH.CO.Az(C^2H^5).C^6H^5$ à partir de l'éthylaniline, aig. F. 123°,2; du *dérivé Az-acétylé* obtenu à partir de l'acétamide, F. 155-156°; du *dérivé Az-benzoylé*, à partir de la benzamide, aig. F. 208; enfin

de la *Az-Az'-dibenzène-sulfonylurée*, $CO(AzH.SO^2.C^6H^5)^2$, à partir de la benzène-sulfamide; prismes de F. 159° dans l'alc. dilué. — *B.*, **1904**, **37**, 690-696; [1/2]. Lab. der Akad. Neuchâtel. (*G. Laloue.*)

Franz Sachs et **Hermann Lœvy**, *Action des combinaisons organomagnésiennes sur les sénevols et sur les isonitriles.* II. Les aut. décrivent quelques nouveaux dérivés obtenus en faisant réagir la comb. de GRIGNARD sur les isonitriles (voy. aussi *B.*, **36**, 585); dans ce cas il y a format. de subst. de la form. R. Az : C(Aryl)(Mg.Br), qui sous l'infl. des ac. minéraux donnent comme prod. interméd. des dérivés aldéhydimidiques R.Az:CH.Aryl, puis des aldéhydes O.CH.Aryl. — Pour la part. expériment. nous renvoyons à l'original. — *B.*, **1904**, **37**, 874-878; [19/2]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

G.-S. Jamieson, *Sur quelques thiodiacylanilides.* En faisant réagir le chlorure de benzanilidimide sur le thiobenzoate de K, on obt. le corps $C^6H^5.CS.Az(C^6H^5).CO.C^6H^5$, qui se forme égal. par l'act. du chlorure de benzoyle sur le sel de Na du thiobenzanilide. On obt. avec le chlorure de p-bromobenzanilidimide un corps analogue $BrC^6H^4CS.Az(C^6H^5).COC^6H^5$, F. 133-134°, tandis que le chlorure de benzanilidimide et le p-bromothiobenzoate de K donnent $C^6H^5.CS.Az(C^6H^5)$ CO. C^6H^4Br, F. 120-121°. Le chlorure de benzanilidimide réagit sur le dér. sodé du thiobenz-p-toluide pour former le corps $C^6H^5C(:AzC^6H^5).Az(C^7H^7)CSC^6H^5$, F. 198-201°. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 2, 177-83; Février. Yale Univ., Sheffield Lab. (*L.*)

August Klages, *Contribution à la connaissance des styrols.* IV. Ch. STAMM *Styrols de la série mésitylénique.* Les *mésitylstyrols* alkylés (form. du type I et II) se forment à partir des carbinols des mésitylcétones, $(CH^3)^3C^6H^2.CH(OH)$. R, en chauffant les chlorures de ces derniers avec de la pyridine.

(I) CH³ ; CH : CH.R ; H³C ; CH³

(II) CH³ ; CH : CR² ; H³C ; CH³

(III) CH³ ; CO.R ; H³C ; CH³

Les mésitylène-styrols peuvent être distillés sans décomposit. sous pression ord. et ne se polymérisent pas. Le vinylmésitylène n'est pas dans le même cas. Les *mésitylcétones* (form III) sont d'autant plus difficilem. scindées par ébullition avec l'ac. phosphorique sirupeux, que le reste relié au carbonyle est plus grand. L'aut. décrit une très grande série de dérivés. — *B.*, **1904**, **37**, 924-931; [9/2]. Lab. Univ. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

M. Tiffeneau. *Sur deux acides β-méthylcinnamiques isomères.* Ces deux ac. se produisent dans l'action de CO^2 sur le dérivé magnésien de l'α-méthyl-ω-bromostyrolène. Ces ac. sont séparables grâce à leur différence de solubilité soit dans l'éther, soit dans CS^2. Ces deux ac. sont l'un fusible à 129°, l'autre à 97-98°; ils sont à considérer comme des ac. β-méthyl-cinnamiques isomères. Le second a pu être obtenu en condensant l'acétophénone et l'éther iodacétique en présence de Mg, puis soumettant l'éther ainsi obtenu à plusieurs dist. Le méthylcinnamate d'éthyle est alors saponifié. — *C. r.*, **1904**, **138**, 985-987; [18/4*]. (*A. Granger.*)

A.-E. Tschitschibabin, *Sur l'aldéhyde hexahydro-m-toluylique.* Pour obt. cet ald., on prépare d'ab. la m-méthylcyclohexanone (I) à partir de la pulégone et l'on réduit ce composé, au moyen de Na en solut. dans l'éth., pour obtenir le *m-méthylcyclohexanol* (II) avec un rend. atteignant 80 % de la théorie. On sature alors avec HBr, chauffe un peu pour former le *m-bromohexahydrotoluène*, (III) presqu'inactif, le met en réact. avec Mg (en solut. éth.), ajoute de l'éth. orthoformique et élimine l'éth. par distillat. Le prod. de la réact. forme 2 couches: l'une constitue une huile épaisse, l'autre un liq. mobile. L'huile est sol. dans l'ac. acét. dilué. L'autre reste non dissoute; elle est formée en partie par de l'acétal. On enlève par distillat. ce qui passe au-dessous de 120°; le résidu est saponifié

(I) CH.CH³ ; H²C, CH² ; H²C, CO ; CH²

(II) CH.CH³ ; H²C, CH² ; H²C, CH.OH ; CH²

(III) CH.CH³ ; H²C, CH² ; H²C, CH.Br ; CH³

(IV) CH.CH³ ; H²C, CH² ; H²C, CH.CHO ; CH²

par HCl à 5 % et l'*aldéhyde hexahydro-m-toluylique* (IV) ainsi obtenu est purifié par transformat. en sa comb. bisulfitique. L'ald. fraîchem. préparé a pour Eb^{760} = 176-178° et pour Eb^{50} = 96-97°, il a une odeur forte rappelant celle du goudron brut. Il est instable; sa semicarbazone est en aig. F. 158-159°; insol. dans l'eau. — *B.*, **1904**, **37**, 850-853; [15/2]. (*G. Laloue.*)

Paul Sabatier et **J.-B. Senderens**, *Hydrogénation directe de l'aniline; synthèse de la cyclohexylamine et de deux autres amines nouvelles.* En entraînant des vapeurs d'aniline par un excès d'H sur Ni maintenu vers 190°, on constate une absorption du gaz et un dégag. d'AzH^3; il se condense un liq. à odeur ammoniacale prononcée. Ce liq. renferme la cyclohexylamine $C^6H^{11}AzH^2$, Eb. 134°, la dicyclohexylamine $(C^6H^{11})^2AzH$, Eb. 250°, et la cyclohexylaniline $C^6H^5AzHC^6H^{11}$, Eb. 275°. Le premier de ces corps est identique à la cyclohexylamine découverte par BAEYER en réduisant la cyclohexanonoxime. La dicyclohexylamine distille avec une légère décomp., D^0_0.0,936. Par refroid., elle donne des cristaux, F. 20°. Elle absorbe CO^2, mais son carbonate se dissocie quand on le dessèche à l'air. La cyclohexylaniline résulte de la destruction de la dicyclohexylamine. Elle

dist. aussi sous H en se décomp. partiellement. D_0^0. 1,016. Refroidie, elle se solidifie en prismes rhombiques, qui ne fondent pas à 10°. Elle donne des réact. colorées par suite de la présence d'un noyau aromatique non saturé. Dissoute dans HCl conc., la cyclohexylaniline donne par addition de $HAzO^3$ une color. bleue, passant au violet, puis au vert. Sa solut. sulfurique se colore en brun par H^2CrO^4. HIO^3 en solut. conc. fournit une teinte pourpre persistante. D'après leurs relations de composition, la diphénylamine doit pouvoir engendrer par hydrogénation régulière la cyclohexylaniline et la dicyclohexylamine. Entre 190° et 210°, on a pu avoir un liq. renfermant une quantité appréciable de cyclohexylaniline et de dicyclohexylamine, accompagnées de bzn., aniline et cyclohexylamine. — *C. r.*, **1904**, 138, 457-460; [22/2*]. Toulouse, Fac. des Sc. (*A. Granger.*)

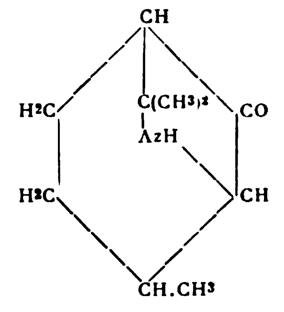
Eduard Buchner et **Kurt Scheda**, *Essais de synthèse des dérivés cyclooctaniques.* Lorsqu'on fait réagir l'éth. de l'ac. Δ^1-cycloheptène-carbonique avec l'éth. diazoacétique, il se forme un composé exempt d'Az, huileux, dont la périphérie constitue un cyclooctane, d'après le schéma :

$$\text{(C}_7\text{ ring)}-COO.C^2H^5 + Az^2CH.COO.C^2H^5 = Az^2 + \text{(C}_8\text{ ring)}\begin{matrix}-COO.C^2H^5\\-COO.C^2H^5\end{matrix}$$

La saponificat. du prod. conduit à un mélange de composés dont la plupart sont non saturés. Après oxydat. au moyen de MnO^4K en solut. alcaline, on a pu isoler deux ac. crist. qui n'avaient pas été attaqués par le permanganate. Ils ont la composit. $C^6H^{12}(COOH)^2$ à laquelle il fallait s'attendre. Ce ne sont pas des isomères *cis-trans*, car ni l'un ni l'autre ne fournit d'anhydride. La nature de l'isomérie de ces deux ac. est donc encore à déterminer.

Si l'on remplace l'éth. diazoacétique par le diazométhane de von Pechmann, la réact. se prod. déjà à fr., mais sans qu'il y ait départ de Az, et dans ce cas on obt. un dérivé pyrazolinique : $C^7H^{11}.COOC^2H^5 + Az^2CH^2 = C^8H^{13}Az^2.COOC^2H^5$. — Les aut. ont fait des transformat. analogues avec l'*éth. β-cycloheptatriène-carbonique* (voy. *B.*, 31, 402 et 2247). — Lorsqu'on laisse reposer à la temp. ord. après l'avoir versé dans l'eau glacée un mélange de diazométhane et d'éth. éthylique de l'ac. Δ^1-cycloheptène-carbonique en solut. dans l'éth., on retrouve après distillat de l'éth. du diazométhane non altéré et une huile non cristallisable, ne possédant pas les propriétés basiques et qui fournit, sous l'act. de HCl + éth., le *chlorhydrate de l'éth. éthylique cycloheptanopyrazoline-carbonique*, $C^8H^{13}Az^2COOC^2H^5.HCl$, crist. dans l'alc. en fines aig., F. 150° avec légère décomposit. — NaOH met l'éth. en liberté sous forme d'huile incolore. — *B.*, **1904**, **37**, 931-938; [29/2]. Chem. Lab. Landwirtsch. Hochschule. Berlin. (*G. Laloue.*)

F.-W. Semmler, *Sur des anhydrohydroxylamines de cétones non saturées.* Le produit hydroxylamique de la *pulégone* (voy. aussi Harries, *B.*, 32, 3357) perd H^2O lorsqu'on le chauffe avec les ac. conc. à 50-100° et il se forme une céto-imine, l'*α-anhydropulégone-hydroxylamine* (form. ci-contre) $C^{10}H^{17}OAz$. Cette comb., purifiée par transf. en picrate (F. 152°) et saponification au moyen des alcalis, a pour $Eb^8 = 91°$ et $D^{20} = 0,9731$; $n^D = 1,4757$ et $\alpha^D = +37°10'$ pour $l = 100^m/_m$. Elle constitue une base faible dont le chlorhydrate, ppté à l'aide de HCl de sa solut. éth., se décompose à l'air. Elle donne presque toutes les réact. alcaloïdiques, est stable vis-à-vis des ac. et des bases et n'est attaquée que très lentem. par MnO^4K. Avec l'ac. phénylisosulfocyanique la base donne une thio-urée, $C^6H^5.AzH.CS.Az(C^{10}H^{16}O)$, F. 134°. — On a déterminé le groupem. cétonique par transformat en l'*oxime* $C^{10}H^{18}OAz^2$, F. 181°, et en la *semicarbazone* $C^{11}H^{20}OAz^4$, F. 153-154°. Mais la préparation de ces deux dérivés est assez difficultueuse. — L'aut. indique ensuite les raisons qui lui font croire que la base est une imine. Par réduction de la cétoimine au moyen de Na + alcool, il y a addit. de 4 at. H et format. d'une *tétrahydrobase* $C^{10}H^{21}OAz$, $Eb^{18} = 134-135°$; $D = 0,9646$; $n^D = 1,4815$; avec CO^2 en solut. éth., cette base donne un carbamate. Avec HI et la poudre de Zn, l'anhydropulégone-hydroxylamine ne fixe que 2 at. H avec format. de la base $C^{10}H^{19}OAz$, $Eb^{11} = 106°$, qui fournit une thio-urée, F. 201°. L'aut. poursuit cette étude. — *B.*, **1904**, **37**, 950-957; [22/2]. Lab. Univ. Greifswald. (*G. Laloue.*)



H. Thoms et **B. Molle**, *Sur la réduction du cinéol.* Par réduction du cinéol au moyen d'HI en présence de mercure, les aut. ont obtenu un carbure $C^{10}H^{18}$, le cinéolène, et un sesquiterpène $(C^{10}H^{16})x$. Le cinéolène bout à 165-167°; optiquement inactif; $D = 0,824$ à 18°. Il n'absorbe pas le brome.

Traité à 0° par l'ac. acétique saturé d'HI, il fixe HI après deux jours de contact; ce composé, par traitement à l'acétate d'argent et saponification par la soude étendue, fournit l'alcool $C^{10}H^{19}.OH$. Avec l'ac. sulfurique conc., le cinéolène donne l'ac. α-2-cymène-sulfonique, caractérisé par formation du sel de baryum.

La formule de constitution de ce carbure serait :

CH³ CH³ / CH / CH / H²C CH / H²C CH / CH / CH³

— *Archiv der Pharm.*, **1904**, **242**, 181-194; [1/4]. (*H. Leroux.*)

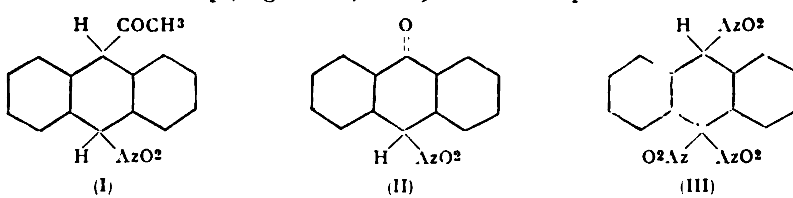
J.-W. Brühl, *Propriétés chimiques et physiques et constitution des acylcamphres.* Le mémoire est divisé en 5 chapitres : I. Synthèses au moyen de Na; II. Synthèses au moyen des dérivés organiques de Mg; III. Synthèses des acylcamphres au moyen des dérivés organiques de Zn; enfin en IV l'aut. étudie l'act. de Mg et de l'éth. acétique sur l'o-o-dibromo- et sur l'o-o-diiodocamphre, et en V

il montre la format. d'oxyméthylène-camphre par act. de Mg et de l'éth. acétique sur le bromoformylcamphre soit en sol. dans le xylène bouill. soit en présence de l'acétate d'acétyle agissant catalytiquement. — *B.*, **1904**, **37**, 746-761 ; [13/2]. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

J.-W. Brühl, *Propriétés chimiques et physiques et constitution des acylcamphres.* Les propriétés de nombreux dérivés sont réunies sous forme de tableau facile à consulter sur l'original. — *B.*, **1904**, **37**, 761-773 ; [13/2]. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

T. Klobb, *L'arnistérine, phytostérine de l'Arnica montana* L. On fait digérer les fleurs pendant 15 j. dans du pétrole léger, Eb. 30°-70°. Ce traitement est renouvelé. On dist. à la vapeur et réduit le vol. à 300$^{cc.}$ pour 6$^{kg.}$ de fleurs. On chasse enfin tout le pétrole en dist. dans le vide au b.-m. ; le résidu est délayé dans un excès d'acétone chaude et on abandonne à cristallisation. On sépare le dépôt à la trompe ; c'est le carbure décrit par Börner. Le liq. acétonique est distillé ; l'huile résiduelle est saponifiée (pour la quantité de fleurs indiquée) par 50$^{gr.}$ KOH dissoute dans 5 fois son poids d'alcool absolu. On chasse l'alcool, reprend par 4$^{l.}$ H^2O et fait passer CO^2. Le liquide est épuisé à l'éther, conc. et abandonné. On purifie les cristaux par cristall. dans l'acétone ; après lavage à l'alcool en présence de noir animal, l'arnistérine reste en solut. On évapore à sec et reprend par l'alcool additionné du quart de bzn. Les cristaux formés par évapor. lente renferment 1 mol. alcool de cristall. Les cristaux sont d'apparence rhomboédrique ; F. 249°-250° (corr.). A 115°-120°, ils perdent l'alcool de cristall. L'arnistérine, $C^{28}H^{48}O^2$, est sol. dans les solvants organiques. Son pouvoir rotatoire est de + 30°11′ pour un tube de 0$^{m.}$,4, en solut. acétonique à 1,26 %. — *C. r.*, **1904**, **138**, 763-765 ; [21/3*]. (*A. Granger.*)

J. Meisenheimer et **Ed. Connerade**, *La nitration de l'anthracène.* En faisant agir une mol. d'ac. nitrique conc. sur une mol. d'anthracène en suspension dans l'ac. acétique, il y a dissol. avec color. jaune. La sol. obt., traitée par l'eau, laisse déposer de l'*acétate de dihydronitroanthranyle* (I), prismes incol., F. 120°. Il y a probabl. d'abord format. de dihydronitroanthranol, dont le groupe OH est ensuite éthérifié par l'ac. acétique. En effet, si au lieu d'ajouter de l'eau à la sol. on ajoute HCl conc., il se ppte du *chlorure de dihydronitroanthranyle*, aig. incol., F. 163° ; l'act. des vapeurs nitreuses donne le *nitrite* corresp., aig. incol., F. 125° avec décomp.



(I) (II) (III)

Si, dans la nitration précéd., on emploie 2 1/2 mol. d'ac. nitrique au lieu d'une, la sol. crist. d'elle-même en donnant deux prod. : l'un, sol. dans les alcalis, est la *nitro-anthrone* (II), prismes incol., F. 148° ; l'autre est le *dihydrotrinitroanthracène* (III), prismes incol., F. 139°-140°. Ce dernier, traité par NaOH, fournit le *dinitroanthracène*, F. 294°. Ce corps peut s'obt. direct., ainsi que le *nitroanthracène*, F. 143°-144°, dans la nitration de l'anthracène, mais il faut opérer *en présence d'anhydride acétique*.

La nitro-anthrone, dissoute dans NaOH chaude, puis repptée par H^2SO^4 dil. froid, donne des flocons rouges, qui, dissous dans l'éther, crist. en aig. écarlates, qui commencent à se ramollir à 80°-85° ; c'est une forme isomère, l'*isonitroanthrone*. — *A.*, **1904**, **330**, n°s 2-3, 133-184 ; 8/1. Berlin, Lab. der landwirthschaftl. Hochschule. (*L.*)

St. von Kostanecki et **V. Lampe**, *Synthèse du 2-oxyflavonol.* — *B.*, **1904**, **37**, 773-778 ; [9/2]. Lab. Univ. Berne. (*G. Laloue.*)

St. von Kostanecki et **S. Kugler**, *Synthèse d'un isomère de la fisétine.* — *B.*, **1904**, **37**, 779-781 ; [9/2]. Lab. Univ. Berne. (*G. Laloue.*)

St. von Kostanecki, **V. Lampe** et **J. Tambor**, *Synthèse de la fisétine.* — *B.*, **1904**, **37**, 784-791 ; [9/2]. Lab. Univ. Berne. (*G. Laloue.*)

St. von Kostanecki et **J. Tambor**, *Essais de synthèse de quelques matières colorantes végétales jaunes.* — *B.*, **1904**, **37**, 792-794 ; [9/2]. Lab. Univ. Berne. (*G. Laloue.*)

St. von Kostanecki et **M.-L. Stoppani**, *Synthèse du 2:4′-dioxyflavonol.* — *B.*, **1904**, **37**, 781-784 ; [9/2]. Lab. Univ. Berne. (*G. Laloue.*)

St. von Kostanecki et **A. Ottmann**, *Synthèse du 2:3′-dioxyflavonol.* — *B.*, **1904**, **37**, 957-960 ; [29/2]. Lab. Univ. Berne. (*G. Laloue.*)

St. von Kostanecki, **V. Lampe** et **J. Tambor**, *Synthèse de la quercétine.* — *B.*, **1904**, **37**, 1402-1406 ; [19/3]. Lab. Univ. Berne. (*G. Laloue.*)

W. Feuerstein et **K. Brass**, *Sur la dioxycoumaranone.* Les aut. décrivent une modification de la méth. de Nentzki permettant de préparer plus facilem. l' « *anhydroglycopyrogallol* » que cela

n'avait été possible jusqu'ici. Ils indiquent ensuite les propriétés de quelques dérivés de la 5:6-dioxycoumaranone. Ce corps peut posséder l'une des form. :

(6) OH O
(5) HO CH² (1)
(4) CO (2)
(3)
ou
OH O
HO CH
C.OH

D'après leurs recherches, les aut. pensent que la 1re répond mieux à la constit. de la dioxycoumaranone que la seconde. — *B.*, 1904, 37, 817-820 ; [16/2]. Chemieschule-Mülhausen. (*G. Laloue.*)

W. Feuerstein et **K. Brass**, *Sur les produits de condensation de la dioxycoumaranone avec les aldéhydes.* L'action de ces deux corps, en présence de HCl en solut. alcool. conc. donne facilem. naissance à des matières colorantes du type ci-contre, teignant toutes le coton mordancé. Si

(6) OH O (2') (3')
(5) HO (1) C:CH — (1') (4')
(4) CO (6') (5')
(3)

dans le noyau aldéhydique il se trouve un groupe amino, elles teignent aussi le coton tanné. Pour les détails, nous renvoyons à l'original. — *B.*, 1904, 37, 821-827 ; [16/2]. Chemieschule, Mülhausen. (*G. Laloue.*)

W. Feuerstein et **K. Brass**, *Sur la gallorubine.* — *B.*, 1904, 37, 827-831 ; [16/2]. Chemieschule, Mülhausen. (*G. Laloue.*)

Carl Hell et **H. Cohen**, *Sur des produits de condensation de l'anéthol ayant une constitution analogue à celle de l'indol.* On sait que le composé obtenu par Möhlau (*B.*, 15, 2482) par act. de la ω-bromacétophénone sur l'aniline n'est pas le Pr-3-phényl-indol, mais son isomère le Pr-2- dérivé. Il ne peut donc pas s'être formé directement par départ d'eau de la phénacylanilide :

$$C^6H^5\text{—AzH}-CH^2\text{—OC.}C^6H^5 \rightarrow C^6H^4{<}\begin{matrix}\text{AzH}-CH\\ \| \\ C.C^6H^5\end{matrix} + H^2O$$

et de plus, il est impossible que le Pr-3-dérivé se soit isomérisé au cours de la réaction en Pr-2-phénylindol, car cette transposition ne s'opère qu'en chauffant avec $ZnCl^2$ (Fischer et Schmidt, *B.*, 21, 1071) et non avec le bromhydrate d'aniline. Ces deux derniers aut. pensaient qu'il y avait format. préliminaire de ω-bromacétophénone-phénylimide, qui ensuite, par départ de HBr et transposit. d'un at. d'H, donnerait la fermeture de chaîne :

$$C^6H^5\text{—Az}=C.C^6H^5\text{—Br.}CH^2 \rightarrow C^6H^4{<}\begin{matrix}\text{AzH}-C.C^6H^5\\ \| \\ CH\end{matrix} + HBr.$$

Mais cette façon de voir n'est pas exacte, car Möhlau a encore obtenu son dérivé indolique en chauffant simplem. la phénacylanilide avec de l'aniline. Les aut. pensent que Bischler (*B.*, 25, 2860) a donné la bonne théorie de la réact. D'après celui-ci, la phénacylanilide primitivement formée fixe encore 1 moléc. de l'amine, puis elle perd une moléc. d'aniline, d'après :

$$C^6H^5\text{—Az}=C.C^6H^5\text{—}CH^2.\text{AzH.}C^6H^5 \rightarrow C^6H^5\text{—AzH}-C.C^6H^5 = CH.\text{AzH.}C^6H^5 \rightarrow C^6H^4{<}\begin{matrix}\text{AzH}-C.C^6H^5\\ \| \\ CH\end{matrix}$$

L'observat. suiv. de Bischler et Brion (*B.*, 25, 2864) vient encore confirmer cette hypothèse : on obtient du Pr-2-phénylindol à partir du phénacyltoluide et de l'aniline. Les aut. pensent donc pouvoir indiquer les form. de constit. exactes des dérivés dont la description va suivre, ainsi que celle des composés dont il est question dans le mémoire résumé ci-après. — Lorsqu'on fait réagir de l'aniline sur l'*anisylbrométhylcétone*, $CH^3O.C^6H^4.CO.CHBr.CH^3$, on obt. avec un très bon rendt du *Pr-2-anisyl-3-méthylindol* (form. I) à condition de modifier le mode opératoire indiqué par Hell et von Günthert (*J. prakt. Ch.*, [2], 52, 200), en ce sens qu'on chauffe 1 mol. de cétone avec 2 mol. d'arylamine en solut. alcool. pendt 3h. à 120°.

AzH
C.C⁶H⁴.OCH³
C.CH³
(I)

CH³ AzH
C.C⁷H⁷O
C.CH³
(II)

AzH
C.C⁷H⁷O
H³C C.CH³
(III)

Le corps I crist. dans l'alcool en tables, dans l'éth. de pétr. en aig., F. 123°; il est fac. sol. dans l'éth. et pas acétylable. — Par oxydat. au moyen de MnO^4K, il y a surtout format. d'ac. anisique, et en petite quant. il se forme un ac., F. 228°. D'une façon analogue on obt. le *Bz-1-méthyl-Pr-2-anisyl-3-méthylindol* (form. II) à partir de l'o-toluidine; crist. dans l'alc. en aig., F. 127°; fac. sol. dans l'éth. et le chlf. — La p-toluidine donne de même le *Bz-3-méthyl-Pr-2-anisyl-3-méthylindol* (form. III), crist. en paillettes dans l'alc., F. 134°; assez sol. — *B.*, 1904, 37, 866-872 ; [22/2]. Lab. allg. Chem. Techn. Hochsch. Stuttgart. (*G. Laloue.*)

C. Hell et **H. Bauer**, *Sur des produits de condensation du genre de l'indol, obtenus à partir de l'éthylisoeugénol.* On prépare d'abord le *dibromure d'éthylisoeugénol* (form. I) et pour cela il faut partir de l'éthylisoeugénol absolument pur. Le dibromure traité par l'éthylate de soude donne l'éther propénylique $(CH^3O)(C^2H^5O).C^6H^3.C(OC^2H^5){:}CH.CH^3$, qui sous l'influence des ac. se transforme en la cétone $(CH^3O)(C^2H^5O).C^6H^3.CO.CH^2.CH^3$ et fournit avec Br *l'éthyl-eugényl-β-brométhylcétone,* $(CH^3O)(C^2H^5O)C^6H^3.CO.CHBr.CH^3$, qui dans l'alc. crist. en aig. feutrées, F. 79°. — Cette cétone peut être transf. en dérivé indolique, d'après la méth. décrite dans le mémoire précédent. — Lorsqu'on en chauffe 10gr. avec 6,5gr. d'aniline et 20gr. d'alcool pend. 3h. à 125°, il se forme le *Pr-3-méthyl-2-méthoxy-p-éthoxyphénylindol* (form. II); crist. dans l'alc. en tablettes très réfringentes, F. 165°; insol. dans H^2O; sol. dans l'éth. et le bzn. — Avec l'ac. nitreux il forme une nitrosamine j. — Oxydé par MnO^4K il se transf. en *ac. éthylvanillique* $(C^2H^5O)(CH^3O)C^6H^3.CO^2H$ qui fond à 189°. — Le corps de form. II donne un picrate crist. en aig. rouges dans bzn.

C^2H^5O, CH^3O — $CHBr.CHBr.CH^3$ (I) AzH — C — C.CH³ — OCH³ — OC²H⁵ (II)

On prépare d'une façon analogue le *Bz-4-Pr-3-diméthyl-Pr-2-m-méthoxy-p-éthoxyphénylindol* à partir de l'éthyleugényl-β-brométhylcétone et de la p-toluidine en solut. alcool. à 125°; ce comp. crist. dans l'alc. en pet. aig., F. 174°. — *B.*, **1904**, **37**, 872-874; [22/2]. Techn. Hochschule, Stuttgart. (*G. Laloue.*)

Gust. Heller, *Sur la réduction de l'isatine.* L'isatine, ainsi qu'on le sait, possède la form. I à l'état libre ou dans ses solutions acides, tandis qu'elle possède la form. tautomère II lorsqu'elle est en milieu alcalin (Baeyer). Sous l'influence de l'amalgame de Na, l'isatine, d'après Baeyer et Knop (*A.*, **140**, 1), est réduite à l'état de dioxindol (form. III) :

(I) $C^6H^4<^{CO}_{CO}>AzH$ (II) $C^6H^4<^{CO}_{Az}>C.OH$ (III) $C^6H^4<^{CH(OH)}_{AzH—}>CO$

O.-L. Erdmann, au moyen de AzH^4SH, obtint à partir de l'isatine une subst. qu'il appela *isatyde* (*J. prakt. Ch.*, [1], **24**, 15), à laquelle Laurent (même recueil, **25**, 436) assigna la form. $C^{16}H^{12}O^4Az^2$. Baeyer obtint ensuite la même comb. par réduction de l'isatine en solut. aq. acide, tandis qu'en agitant une solut. acétique froide d'isatine avec de la poudre de Zn, il observa la format. d'*hydroisatine* à laquelle il attribua la form. IV. — L'aut. montre maintenant que ces deux corps, isatyde et hydroisatine, sont identiques et constituent un prod. d'addit. quinhydronique V, formé par l'isatine et le dioxindol. Pour préparer l'isatyde on dissout 0,5gr. d'isatine dans 15gr. d'alcool, ajoute 1gr. d'ac. acétique et agite à fr. avec de la poudre de Zn jusqu'à décoloration.

(IV) $C^6H^4<^{C(OH)}_{AzH}>C.OH$ (V) $C^6H^4<^{CH(OH)}_{AzH—}>C<^{O — O}>C<^{C(:O)}_{AzH}>C^6H^4$

La solut. est filtrée autant que possible à l'abri de l'air, puis au moyen de l'eau on ppte des petites aig. microscop. très peu sol. Recrist. dans la diméthylaniline, elles forment des paillettes, F. 245° environ avec décomposit. Ce prod. donne la réact. de l'indophénine et s'oxyde facilem. avec format. d'isatine. On peut l'obtenir synthétiquem. en chauff. pend. 24h. des quantités équimoléc. d'isatine et de dioxindol. — L'acétylisatine est réduite par la poudre de Zn et l'ac. acétique en *AzAz'-diacétylisatyde,* $C^{20}H^{16}O^6Az^2$, crist. dans le toluène en crist. groupés en forme de verrues; dans l'ac. acét. dilué elle crist. en baguettes microscopiques, F. 198° avec décomp. De façon analogue on obt. la *AzAz'-dibenzoylisatyde,* qui est fac. sol. dans le chlf. et l'ac. acét. et qui crist. dans l'alc., F. 186°. — Pour préparer le *dioxindol à partir de l'isatine*, on décolore une solut. de 10gr. de cette dernière dans 80gr. d'ac. acét. par agitation avec la poudre de Zn, on ajoute 10cc. H^2O, ajoute encore un peu de poudre de Zn, puis chauffe pend. 3h. jusqu'à ce que l'isatyde formée soit entrée en solution; on dilue alors d'un vol. d'eau, sature au moyen de H^2S, filtre et évapore à siccité dans le vide, à 50°. Le résidu contient un peu d'isatyde, on sépare le dioxindol par épuisement au moyen de l'alcool abs. — Le dioxindol tout à fait pur fond à 170° env., il a un goût amer et absorbe fac. O avec format. d'isatyde. Il ne donne pas de suite la réact. de l'indophénine, mais il se colore en bleu peu à peu sous l'infl. du thiophène et de SO^4H^2 conc. L'O-benzoyldioxindol, $C^{15}H^{11}O^3Az$, est en aig., F. 130°, très sol. dans les dissolv. org. ordin., insol. dans HCl conc.; ne donne pas de réact. avec $FeCl^3$; se colore en violet en présence de l'eau de baryte.

L'*O-O'-dibenzoyldioxindol,* $C^{22}H^{15}O^4Az$, s'obt. au moyen du chlorure de benzoyle en solut. NaOH aq.; crist. dans l'alc. en aig., F. 170°; fac. sol., sauf dans HCl conc. ou dans NaOH dilué. — En chauffant le dioxindol pend. 3h. avec de la phénylhydrazine en solut. alcool. on obt. de l'isatine-phénylhydrazone.

Synthèse du dioxindol (en commun avec Karl Amberger). On obt. ce corps par réduct. de l'ac. o-nitrophénylglycolique au moyen de la poudre de Zn et de l'ac. acét. en solut. à 34 % ou bien au moyen de $SnCl^2$ et de HCl et évaporation consécutive du filtrat après précipitation par H^2S. — *B.*, **1904**, **37**, 938-950; [2/3]. Chem. Lab. Univ. Erlangen. (*G. Laloue.*)

R. Fosse, *Formation de pyrones diphénylées symétriques par l'action de carbonates alcalins sur les éthers orthophénylphosphoriques.* Le phosphate de phényle et le K^2CO^3 devraient donner du phosphate tripotassique et du carbonate de phényle, par analogie avec la réact. qui se passe entre l'orthophosphate de phényle et l'acétate de K. Il ne se produit pas, lors de la dist. d'un mél. de ces

deux corps, d'éther diphénylcarbonique, mais CO^2, $C^6H^5.OH$ et de la diphénopyrone ou xanthone $C^6H^4\langle{}^{CO}_{O}\rangle C^6H^4$. En soumettant plusieurs phosphates de phénols à cette réact. on a pu isoler avec le phénol la diphénopyrone, avec l'orthocrésol la diméthyldiphénopyrone, avec le naphtol-α l'α-dinaphtopyrone. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 246-250; 5/3. (*A. Granger.*)

R. Fosse et **A. Robin**, *Transformation de phénols en pyrones diphénylées symétriques et de pyrones en pyranes.* Le paracrésol et le thymol, traités par l'oxychlorure de phosphore, donnent les deux orthophosphates corresp. Ceux-ci distillés en présence de K^2CO^3 produisent CO^2, la pyrone et le phénol corresp. au phosphate. On chauffe au bain de nitrates dans une cornue de Cu 2 mol. de phosphate de paracrésol et 3 mol. de K^2CO^3; il reste une masse épaisse que l'on dist. en recueillant la partie passant vers 350°-360°. C'est la diméthyldiphénopyrone, que l'on purifie par cristall. dans l'alcool chaud, F. 170°. Ce corps paraît identique au diméthyldiphénopyrane provenant de la réduction de la pyrone corresp. et obt. par les aut. En opérant avec le phosphate de thymol, on obtient la diméthyldiisopropyldiphénopyrone. On la recueille en rectifiant et isolant ce qui passe à partir de 300°. Par cristall. dans l'alcool, on a des aig., F. 121°. En réduisant par H naissant la diphénopyrone en solut. alcoolique, on a le pyranol que l'on dissout dans HCl conc. et chaud, ce qui le transforme en chlorure de diméthyldiphénopyryle. En présence d'alcool, le sel de pyryle se réduit en pyrane qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 165°. En suivant un mode opératoire analogue on peut préparer le diméthyldiisopropyldiphénopyrane, F. 164°,5. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 257-264; 5/3. Lille, Inst. chim. (*A. Granger.*)

A. Lipp et **J. Richard**, *Action du formaldéhyde sur l'α-picoline.* Lorsqu'on chauffe pendt 20h. à 130-140° quantités équival. d'α-picoline et de formaldéhyde à 40 %, il se forme une huile j. épaisse qu'on mélange à quelques gouttes de KOH et qu'on purifie alors par entraînement à la vap. du reste de picoline et d'ald. formique. On sature alors à l'aide de potasse, extrait au chlf. et fractionne dans le vide le résidu de la solut. chlfique. — La picolinalkine passe à 125-155° sous 12 à 14mm. de pression. Le résidu est surtout formé par le dérivé diméthylolique, qu'on purifie par transformat. en sel double avec $HgCl^2$. — Les aut. décrivent un grand nombre de composés analogues pour lesquels nous renvoyons à l'original. Ils annoncent de plus que LIPP et ZIRNGIEBL publieront bientôt une étude sur la *triméthylol-α-picoline*, $C^6H^4Az.C(CH^2OH)^3$, composé crist. qui prend également naissance par act. de l'ald. formique sur l'α-picoline. — *B.*, **1904**, **37**, 737-746; [14/2]. Gasanalyt. Lab. Techn. Hochschule. München. (*G. Laloue.*)

M. Freund, *Contribution à l'étude de la cytisine.* L'aut., en traitant la cytisine (I) par HI et P, a obt., par perte de AzH^3, un corps, F. 199°, qu'il nomme *cytisoline* (II). Celui-ci donne un dér. nitré, F. 275°. Par oxydation, il fourn. un ac., F. >350°, l'*ac. cytisolique* (III). Par réduct. avec Na et l'alcool, au contraire, la cytisoline donne une base volatile, l'*α-cytisolidine* (IV), dont le picrate fond à 228°-229° :

(I) : CH, CO, HC, C, CH², HC, CH, CH², HC, Az, H²C, CH², AzH

(II) : CH, CO, HC, C, CH, HC, C, CH, CH³C, AzCH³

(III) : CH, CO, HC, CH, HC, CH, HOOC.C, AzCH³

(IV) : CH, CH², HC, CH², HC, CH², CH³.C, AzCH³

On obt. égal. un isomère de cette dernière dans le traitement de la cytisine par HI et P; l'aut. la nomme *β-cytisolidine.* — *B.*, **1904**, **37**, n° 1, 16-22; 23/1. Frankfurt-a.-M., Lab. des phys. Vereines. (*L.*)

M. Freund, *Sur l'Az-méthyl-tétrahydro-o-toluquinoline.* L'aut. a obt. cette base par réduct. avec Sn + HCl du iodométhylate de l'o-toluquinoline; elle bout à 238°-240°. Elle n'est pas identique à l'α-cytisolidine (form. IV de la communic. précéd.) comme l'aut. l'avait espéré. — *B.*, **1904**, **37**, n° 1, 22-23; 23/1. Frankfurt-a.-M., Lab. des phys. Vereines. (*L.*)

H. Thoms, *La question de la strophantine au point de vue chimique.* L'aut. isole du *Strophantus gratus*, par traitement des semences par l'alcool à 96°, un composé $C^{30}H^{46}O^{12} + 9H^2O$, la g-strophantine, en aig. soyeuses, sol. dans l'eau et peu sol. dans les dissolvants organiques. Produit lévogyre, se colorant en rouge par l'ac. sulfurique : par addition d'eau, la coloration devient verte, et il se ppte des flocons verts.

Chauffée avec les ac. minéraux dilués, la g-strophantine se dédouble en rhamnose et strophantidine. — *Berichte der pharm. Gesells.*, **1904**, 104-120; [1/3]. (*H. Leroux.*)

Barthe, *Le méthylarsinate de strychnine.* L'aut. prépare ce sel en traitant à l'ébull. une mol. d'ac. méthylarsinique par deux mol. de strychnine. Il répond à la formule $CH^3.As.O.(OH)^2.[C^{21}H^{22}Az^2O^2]^2 + 3H^2O$. Le méthylarsinate de strychnine possède les réactions générales et particulières des autres sels de strychnine; cependant ce sel n'a pas une amertume aussi prononcée que le sulfate de strychnine. — *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **1904**, 118-121; [1/4.] (*H. Leroux.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

A. Skrabal, *Sur la préparation de fer pur pour la titrimétrie.* L'aut. a eu fréquemment l'occasion de constater que le sel de Mohr, employé pour la prép. de fer électrolytique, était souillé par la présence de sels de zinc. Aussi prend-il pour point de départ l'alun ammoniaco-ferrique et il proc. de la manière suivante. On dissout l'alun du commerce dans une petite quantité d'eau et on neutralise cette solution par le carbonate d'ammonium, on dilue fortement, chauffe à ébull. et recueille, après lavage par décantation, le ppté de sulfate ferrique basique. On dissout ce ppté dans H^2SO^4 et on répète la pptation encore deux fois. Finalement, on réduit électrolytiquement la sol. de sulfate ferrique, après l'avoir additionnée d'une quant. calc. de sulfate d'ammonium, et on laisse cristalliser le sel de Mohr. Ce dernier sert à prép. du fer électrolytique pur par le proc. de Classen. — *Fr.*, **1904**, **43**, 97-98; Février [Septembre 03]. Vienne, Lab. für analyt. Ch. an der k. k. techn. Hochschule. (*Willenz.*)

Denigés, *Dosage par cyanimétrie du chlore et du brome libres ou actifs.* Le dosage du chlore et du brome libres ou sous la forme dite active, hypochlorites, hypobromites, se fait très facil. par l'emploi de sol. titrées de cyanure de potassium et d'azotate d'argent. Sous l'action directe des halogènes, il se forme avec les cyanures alcalins, du chlorure ou bromure de cyanogène : $K.CAz + 2.X = KX + X.CAz$. Dans le cas des hypochlorites et hypobromites, le cyanure est transformé en un mélange de cyanate et chlorure ou bromure de cyanogène.

Or les cyanates alcalins, les chlorures et bromures de cyanogène ne forment avec l'azotate d'argent, en milieu ammoniacal, aucune combinaison double analogue à celles que forment les cyanures. Par suite, à un excès de cyanure de potassium on ajoute du Cl ou du Br libre ou des hypochlorites, hypobromites ; la baisse du titre de la sol. par rapport à la liqueur argentique indiquera la quantité de Cl ou de Br qu'on a fait intervenir dans la réaction. — *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **1904**, 65-70; [1/3]. (*H. Leroux.*)

J. Pinnow, *Contribution au dosage titrimétrique de l'acide sulfureux.* De même que Dobbin (*J. Soc. Ch. Ind.*, **1901**, **20**, 212), l'aut. a constaté que le permanganate ne se prête pas au dosage de l'ac. hyposulfureux, et, en ce qui concerne le dosage de l'ac. sulfureux par ce réact., on obtient toujours des chiffres trop bas. C'est qu'une p. non négligeable de sulfite (en moyenne 15 °/₀) est oxydée à l'état de dithionate. Dans le dosage titrimétrique de l'ac. sulfureux par l'iode, il est nécessaire, comme l'a montré Volhard (*A.* **242**, 93), de diluer très fortement avec de l'eau bouillie, de peur de consommer un v. de solution d'iode trop faible. — *Fr.*, **1904**, **43**, 91-96; Février. (*Willenz.*)

Léon Débourdeaux, *Dosage de l'azote.* On fait deux distillations successives dans un ballon de fonte communiquant avec un appareil de Schlœsing modifié tout en verre. La première opération est faite avec 50gr. $K^2S^2O^3$ et 200cc. d'une solut. de K^2S, obtenue avec une lessive à 36° B. que l'on sature de H^2S et additionne d'un égal vol. de lessive alcaline. La seconde dist. se fait en ajoutant au résidu 25cc. de KOH et 250cc. H^2O et recueillant 150cc. de liqueur. Les monosulfures de Na et K ne transforment quantitativement en AzH^3 que l'Az des composés oxygénés de l'Az, de l'hydroxylamine et des amides dont l'Az n'est pas substitué à nouveau. $K^2S^2Na^2S$ additionnés de KOH ou NaOH, de Sn, Sb, $NaCO^2.CH^3$, $Na^2C^2O^4$, NaCl, Na^2SO^4 ne conduisent pas à la transformation complète de Az de l'ac. picrique en AzH^3, mais cette transformation a lieu pour une addition de $K^2S^2O^3$. Les résultats obtenus permettent d'entrevoir l'application de la méthode au dosage général de Az. — *C. r.*, **1904**, **138**, 905-907, [11/4*]. (*A. Granger.*)

H. Nissenson et **A. Mittasch**, *Dosage volumétrique de l'arsenic et de l'antimoine dans les speiss de nickel.* On fait digérer au b. s., à 300-400°, pendant plusieurs h., 0gr.,5 de subst. avec 8cc. H^2SO^4 conc., jusqu'à ce que la masse solide soit devenue d'un blanc pur. Après refroid., on reprend par 50-100cc. d'eau et on ppte immédiatement par H^2S. On laisse déposer le ppté des sulfures (As, Sb, Cu), après quoi on le recueille sur un filtre, et on le lave avec une petite quantité d'eau acidulée et renfermant H^2S. On le rejette, ensuite, à l'aide d'un peu d'eau ou de H^2SO^4 dil., dans le ballon de décomp. et on le fait bouillir avec 7cc. H^2SO^4 conc., jusqu'à ce qu'il n'y ait qu'un résidu de soufre et de gangue. La complète dissolution exige parfois plusieurs h. Après refroid. et dilution à env. 100cc., on chauffe à ébull. et on titre avec du bromate de potassium N/10 et 3 gouttes d'indigo en sol. sulfurique, opération qui donne la somme As + Sb. On additionne ensuite la sol. titrée d'arsenic et d'antimoine d'un peu de bromate de potassium, on concentre un peu, on ajoute 0,5gr.-1gr. d'acide tartrique, on sursature par l'ammoniaque et traite par 30cc. de mixture magnésienne. Après repos de quelques h. on filtre et lave avec une petite quantité d'eau ammoniacale. Le liq. filtré est conc., acidifié par H^2SO^4 et soumis à l'action de H^2S. Les sulfures de Sb et de Cu sont dissous dans H^2SO^4 conc., comme plus haut, et l'antimoine est titré au bromate. L'arsenic est évalué par différence. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 184-86; 24/2. Stolberg, Prusse rhénane, Zentrallab. der Akt.-Ges. für Bergbau, Blei-und Zinkfabrikation. (*Willenz.*)

A. Mc Gill, *La détermination directe de l'acide carbonique libre dans les eaux naturelles.* Le principe de la méthode est la séparation simple du gaz de l'eau qui le tient en sol. par entraînement avec un cour. d'air, et l'absorption du gaz mis en liberté par des solvants appropriés, titrés et indiquant automatiquement le point de saturation. Le meilleur paraît être l'hydrate de baryte N/100 additionné de phénolphtaléine. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 2, 183-186; Février. (*L.*)

Paul Nicolardot, *Séparation du chrome et du vanadium.* On fond le composé renfermant ces deux éléments avec un mél. renfermant $4KClO^3$ et $1Na^2CO^3$. On peut n'employer que $KClO^3$ seul à

la condition d'en mettre un grand excès. On sépare Fe et Mn par les procédés ordinaires, s'il y a lieu. Les sels alcalins sont conc., desséchés et fondus. On lave le creuset en y fondant $KClO^3$ jusqu'à décoloration. En l'absence de Fe, on peut fondre le mél. directement dans le ballon qui servira à l'attaque. A la suite du ballon, on place un laveur à H^2SO^4, puis un laveur à NaOH étendue. On balaye par un courant d'air sec, introduit quelques gouttes H^2SO^4 renfermant un peu de SO^2. La réact. commence de suite; dès qu'elle se calme, on aspire avec une trompe et introduit à nouveau H^2SO^4. On laisse rentrer l'air ou HCl sec et on chauffe doucement le ballon et enfin le laveur jusqu'à disparition de vapeurs rouges. On vérifie que tout Cr a été entraîné en traitant le contenu du ballon au b.-m. par Na^2SO^3 et AzH^3 en solut. Si le ppté de Cr^2O^3 est abondant, comme il renferme V on le traite de même. Pour doser V on ajoute de l'alcool et l'on titre avec $KMnO^4$. Dans le cas où le composé, renfermant V et Cr, contient beaucoup de Fe, on peut opérer plus simplement. On attaque par HCl, oxyde par $HAzO^3$ et évapore au b.-m. en présence de HCl. Il reste un oxyde ferrique condensé qui retient V et des traces de Cr à l'état de CrO^3. On arrose avec un peu d'alcool étendu. On reprend par l'eau chaude et fait bouillir, on ajoute $(AzH^4)^2SO^4$ et tout Cr passe en solution, alors que V est retenu par l'oxyde ferrique. On sépare V par des lavages avec AzH^3, puis fusion avec des sels alcalins; on le dose volumétriquement. — *C. r.*, **1904**, **138**, 810-812; [28/3*]. (*A. Granger.*)

L.-L. de Koninck, *Sur la transformation des sels ferreux en sels ferriques en vue du dosage titrimétrique ou de la séparation d'avec le manganèse.* L'aut. déconseille l'emploi du brome comme moyen d'oxydation, lorsque l'excès en doit être éliminé. Il a prouvé, en effet, que le bromure ferrique se dissocie par ébullition de sa solution, même en présence de chlorure et d'ac. chlorhydrique. — *Bl. Soc. chim. Belgique*, **1904**, **18**, 90-92; Février [Janvier]. Liège, Lab. de chim. anal. de l'Université. (*Willenz.*)

L.-L. de Koninck, *Sur le dosage titrimétrique direct du manganèse en présence du fer, par le permanganate potassique; procédé* Guyart-Volhard-Wolff. *Détermination du titre de la liqueur.* On admet souvent que la form. $2KMnO^4 + 3MnCl^2 + 2H^2O = 5MnO^2 + 2KCl + 4HCl$ ne représente pas très exactement la réact. entre le permanganate et les sels manganeux en solution neutre, en ce sens que le ppté manganeux ne serait par formé exclusivement de bioxyde, mais contiendrait en proportion minime, mais appréciable, de l'oxyde manganeux, c.-à-d. serait formé en p. d'un comp à un degré d'oxydation inférieur, et cela même malgré l'addition à la sol. manganeuse d'un grand excès de $ZnSO^4$, destiné à fournir au bioxyde la base dont il est avide. L'aut. a voulu vérifier par lui-même ce qu'il en était, et, dans ce but, il a déterminé le Mn contenu dans un v. connu d'une solution de $KMnO^4$, au moyen de cette même solution, en présence de Fe^2Cl^6. Dans tous les essais faits par l'aut., le v. de $KMnO^4$ employé représentait les 2/3 du v. réduit, ce qui fait qu'il est démontré qu'en opérant avec précaution, le $KMnO^4$ agit régulièrement sur les sels manganeux et que le dosage du Mn par $KMnO^4$ peut donner, sans difficulté, des résultats parfaitement exacts. — *Bl. Soc. chim. Belgique*, **1904**, **18**, 56-62; Janvier. [Novembre 1903]. Liège, Lab. chim. anal. de l'Université. (*Willenz.*)

H. Boetticher, *Sur un mode de séparation des métaux du groupe du sulfure d'ammonium, particulièrement en présence de nickel et de cobalt.* Le ppté contenant les métaux du groupe du sulfure d'ammonium est chauffé avec HCl fort, et lorsque le dégagement de H^2 a cessé, on ajoute une petite quantité $HAzO^3$, après quoi on évapore à sec. Consistance sirupeuse. On reprend par l'eau acidulée (HCl), filtre et ppte par un excès de NaOH, après addition de Br pour oxyder Cr. Le ppté, contenant Ni, Co, Mn et Fe, est dissous dans HCl conc.; on chasse l'excès d'ac., on reprend par l'eau et ppte Fe et Mn par AzH^3 et H^2O^2 qu'on élimine par filtration. Le liq. filtré est évaporé à sec, on reprend le résidu par l'eau, on alcalinise par Na^2CO^3, on sursature par l'ac. acét. et ppte Co par le nitrite de potassium. Dans le liq. débarrassé de Co, on identifie Ni par NaOH. On sépare le fer d'avec le manganèse par l'acétate de sodium. Quant au filtrat principal, contenant Zn, Al, Cr, on l'additionne d'un excès de carbonate d'ammonium et on porte à l'ébullition. L'Al se ppte à l'état de carbonate basique. Dans la sol. on ppte le zinc par Na^2CO^3 et le Cr à l'état de chromate de plomb. La présence d'ac. phosphorique et de terres alcalines ne gêne pas. — *Fr.*, **1904**, **43**, 99-104; Février. Goettingue, Agrikultur-chem. Lab. (*Willenz.*)

E. Léger, *Sur le dosage de la quinine dans ses mélanges avec les autres alcaloïdes du quinquina.* L'aut. montre que les différents dosages indiqués pour la quinine en présence des autres alcaloïdes ne sont pas absolument exacts, une portion plus ou moins grande de cinchonine ou de cinchonidine se trouvant mélangée à la quinine. Utilisant les méthodes combinées de Carles (préparation des alcaloïdes à l'état de sulfate) et d'Oudemans (formation des tartrates), puis pratiquant l'examen polarimétrique du mélange de ces tartrates, l'aut. a obtenu de bons résultats. — *J. Pharm. Chim.*, **1904**, **19**, 427-434; [1/5]. (*H. Leroux.*)

E. Léger, *Sur l'évaluation de la quinine par la réaction de* J.-J. André. Cette réaction, coloration verte par addition d'eau bromée et d'ammoniaque à une sol. de sel de quinine, présente des anomalies telles que son emploi pour le dosage de la quinine ne présente aucune garantie. On observe en effet que, jusqu'à une certaine limite, moins le liquide est riche en quinine, plus la réaction est brillante. — *J. Pharm. Chim.*, **1904**, **19**, 434-435; [1/5]. (*H. Leroux.*)

Denigès, *Dosage fluoroscopique de la quinine.* La fluorescence des solutions de quinine salifiée par un acide oxygéné, soit à la lumière naturelle, soit à la lumière artificielle du magnésium, est proposée par l'auteur comme procédé de dosage de l'alcaloïde; le liquide d'essai est comparé à une série graduée de tubes témoins, ou par dilution est amené au degré de fluorescence d'un témoin bien

déterminé. Cette méthode a été appliquée au dosage de la quinine dans les produits médicamenteux, et dans les liquides et produits de l'organisme (urine, lait, sang). — *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1904, 101-107; [1/4]. (*H. Leroux.*)

E. Léger, *Note sur l'essai des drogues simples.* L'aut. indique des procédés de dosage des alcaloïdes dans la noix vomique, la fève Saint-Ignace, l'ipécacuanha et le quinquina. — *J. Pharm. Chim.*, 1904, 19, 479-484; [15/5]. (*H. Leroux.*)

A. Rössing, *Sur le dosage de l'amidon par hydrolyse au moyen d'acide chlorhydrique.* Comme l'aut. l'a déjà prouvé antérieurement (*Z. öffentl. Ch.*, 1904, 10, 1), la méthode de SACHSSE fournit des chiffres trop faibles pour la dextrine et l'amidon. Il en est de même de la méthode de l'aut. si on maintient l'ancien facteur 0,9, mais on obtient de très bons résultats en employant le facteur 0,93. — *Z. öffentl. Ch.*, 1904, 10, 61-64; 29/2 [5/2]. Brunswick. Lab. Dr. A. Frühling und Dr. J. Schulz, Schule für Zuckerindustrie. (*Willenz.*)

A. Grégoire et **J. Hendrick**, *Recherche de l'antifébrine.* L'urine, acidulée par l'ac. phosphorique, est agitée avec l'éth. On sépare celui-ci et on l'évapore en présence d'une certaine quantité d'eau, pour éviter l'oxydation éventuelle au contact de l'air. On additionne la sol. aq. obtenue de 1/4 de vol. d'HCl conc., puis on fait bouillir pendant quelque temps. Après refroid. on ajoute $1^{cc.}$ d'eau sat. de phénol, puis quelques gouttes de chlorure de chaux. On agite avec soin après l'addition de chaque goutte. Si l'urine renferme du paramidophénol, il apparaît une belle teinte rouge qui vire au bleu par l'addition de AzH^3 conc. En faisant cette opération dans un tube et en ayant soin de verser AzH^3 de manière qu'il ne prod. pas de mélange avec la couche inf., on obtient une réact. magnifique. Le paramidophénol apparaît dans l'urine très peu de temps après l'ingestion. Après 1^h. on obtient une très forte réact. Celle-ci se maintient très longtemps; elle ne commence à diminuer qu'après $8^{h.}$ Après $24^{h.}$ elle disparaît. — *Bl. Soc. chim. Belgique*, 1904, 18, 94-96; Février. [18/1*]. Gembloux. (*Willenz.*)

L. Beulaygue, *Méthode de dosage des matières protéiques végétales.* On dose l'Az total par une des méthodes en usage. L'Az protéique est déterminé en maintenant $4^{gr.}$ de matière à l'éb. avec $100^{c.}$ H^2O dist. pendant $10^{m.}$ et ajoutant ensuite $0^{gr.}5$ alun pour ppter les phosphates et $4^{cc.}$ ac. acét. cristallisable pour ppter les albuminoïdes sol. On porte de nouveau à l'éb. $5^{m.}$, laisse refroidir et filtre. On sèche à 100°-110° le résidu et dose Az. Pour avoir l'Az protéique insol. dans H^2O dist. on traite $4^{gr.}$ comme précédemment avec H^2O à l'éb., puis filtre après refroid., sèche à 100°-110° et dose Az dans le résidu. Par différence entre les deux Az protéique, on a Az protéique sol. dans H^2O. L'azote protéique, non digestible, total comprend l'Az des nucléines et lécithines, corps attaquables par le réactif pepsique fait avec: pepsine extractive en paillettes $1^{gr.}$, HCl pur $1^{gr.}$, H^2O $100^{cc.}$. On introduit dans ce liq. $4^{gr.}$ de poudre sèche et l'on porte à 37°-40° pendant 12-$15^{h.}$ L'action est terminée quand le liq. surnageant rougeâtre ne ppte plus par 3 gouttes $HAzO^3$ pur. On filtre, lave à fond, sèche à 100°-110° et dose Az dans le résidu. l'Az nucléique s'obtient en soumettant $4^{gr.}$ de poudre au traitement précédent, puis, après digestion, lavage et dessiccation, en mettant à macérer avec un mél. à vol. égaux d'éther à 66° et l'alcool à 95°. On filtre, lave avec le même liq. et dessèche à 100°-110° le résidu dans lequel on dose Az. L'Az protéique non digestible s'obtient par différence entre les deux Az dosés précédemment. Quant à l'Az non protéique, sol. dans H^2O dist., du groupe des amides, dit Az lécithique, la différence entre les Az des deux premiers dosages le donne. Ce mode opératoire est plus précis et plus rapide que les méthodes de STUTZER et HIRSCHLER. — *C. r.*, 1904, 138, 701-703, [14/3*]. (*A. Granger.*)

Lucien Robin, *Dosage de l'acidité volatile dans les vins.* L'aut. indique pour cette opération un appareil très simple permettant d'effectuer un ou plusieurs essais en même temps. Un flacon destiné à fournir de la vapeur d'eau est relié avec un ou plusieurs petits matras contenant $10^{cc.}$ de vin et chauffé vers 100°. On fait barboter la vapeur d'eau pendant 40 à 45 minutes dans les matras, puis on détermine l'acidité du vin, qui, retranchée de l'acidité totale, fournira celle due aux acides volatils. — *J. Pharm. Chim.*, 1904, 19, 531-533; [1/6]. (*H. Leroux.*)

F. Eschbaum, *Sur la recherche de l'eau-de-vie dénaturée dans les préparations pharmaceutiques.* L'aut. y recherche l'acétone qu'il caractérise par la réaction de LEGAL. $2^{cc.}$ de préparation dilués dans $10^{cc.}$ d'eau sont additionnés de quelques gouttes d'une sol. récente et conc. de nitroprussiate et de lessive de soude. Il se forme une coloration jaune que l'ac. acétique fait virer au violet. Cette réaction est applicable même aux préparations colorées et sera dans ce cas surtout apparente en effectuant les mêmes réactions avec une préparation pure. Néanmoins, il vaut mieux dans ce dernier cas distiller quelques $^{cc.}$ de liqueur et faire la réaction sur les premiers $^{cc.}$ obtenus. — *Ber. der pharm. Gesells.* 1904, 133-135; [1/3]. (*H. Leroux.*)

W.-D. Horne, *La défécation sèche dans les analyses optiques de sucres.* L'idée de l'aut. est de déféquer les sol. de sucre de telle façon qu'après défécation le sucre reste dissous dans $100^{cc.}$ de sol. exactement (quantité pour laquelle le polariscope est construit) et que le ppté occupe un espace extérieur à la sol. Pour cela, le poids normal de sucre est dissous dans l'eau dans un flacon de $100^{cc.}$ rempli jusqu'au trait; puis on ajoute de petites quant. de sous-acétate de plomb anhydre en poudre jusqu'à ce que toutes les impuretés soient pptées. L'erreur qui subsiste, au lieu d'être proportionnelle au vol. du ppté total, ne l'est plus qu'à la différence de vol. entre l'ac. acétique et les radicaux pptés. L'aut. a obt. par cette méthode des résultats bien meilleurs. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 2, 186-192; Février. (*L.*)

P. Gulden, *Analyse des matières tannantes*. Leur détermination est délicate ; dans le but d'avoir des résultats comparables, la Société internationale des Chimistes de l'industrie du cuir propose la méthode suivante qui devra être employée sans aucune modification.

Peser une certaine quantité de la matière, l'épuiser par de l'eau à 50° pendant la première partie de l'épuisement, et bouillante ensuite. Recueillir les liq. d'épuisement dans un ballon de 1l. ; refroidir et compléter au trait. Filtrer sur un filtre SCHLEICHER et SCHÜLL n° 602, rejeter sur le filtre les premières portions jusqu'à ce que le liquide passe complètement clair.

Dosage des mat. solubles totales. — Evapore 100cc. dans une capsule de porcelaine ou de platine, sèche à 100°-105° et pèse.

Tanins et non tanins. — Traite 100cc. de la solut. par 5gr. de poudre de peau, agite, filtre ; par évaporation du filtrat. on a les non tanins ; par différence avec les mat. dissoutes totales, on a les tanins.

L'eau. — Par dessiccation à 100°-105°.

Les mat. insolubles, en retranchant le poids total des mat. solubles de celui de la mat. sèche.

Cette méthode, d'après l'aut. donne des résultats variables avec les chimistes, et il est à souhaiter qu'on la perfectionne. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 3-8 ; 1/1. (*L. François.*)

CHIMIE PHARMACOLOGIQUE ET PHARMACEUTIQUE

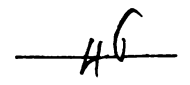
E. Bourquelot, *Les incompatibilités de la gomme arabique dues à ses propriétés oxydantes*. La gomme arabique renfermant un ferment oxydant exerce ses propriétés oxydantes sur un grand nombre de composés. L'aut. passe en revue son action sur les phénols, les éthers de phénols, les amines aromatiques et quelques alcaloïdes, morphine, apomorphine, ésérine, etc. Tous ces corps en sol. aq., pour les dernières substances légèrement acidifiée par l'acide acétique, fournissent des colorations plus ou moins intenses, suivies le plus souvent de formation de ppté coloré. Cette propriété de la gomme arabique la rend incompatible avec un grand nombre de médicaments ; à moins d'employer des solutions de gomme maintenues à 100° pendant quelque temps, dans lesquelles l'oxydase a été détruite. — *J. Pharm. Chim.*, 1904, 19, 473-478, 524-531 ; [15/5 et 1/6]. (*H. Leroux.*)

Kollmann, *Sur le glycosal*. Le glycosal est l'acide monosalicylique de la glycérine-ester. Cette note répète en substance ce que dit le mém. de Franz WOBR. — *Wiener Klin. Rundschau*, 1903, n° 52. (*A. Granger.*)

Franz Wobr, *Le glycosal comme antirhumatismal*. Des observations ont été faites sur 21 malades. Sur 9 d'entre eux souffrant de troubles cardiaques, on a pu constater chez 5 d'entre eux dès le second jour que la fatigue avait notablement disparu. Le glycosal peut servir aussi d'antipyrétique et de préservatif dans la tuberculose, également d'antinévralgique. — *Die Medicinische Woche*, 1903 ; Novembre. (*A. Granger.*)

Wilhelm Leitner, *La dionine dans la pratique*. La *dionine* est le chlorhydrate de l'éther monoéthylique de la morphine. L'action de la dionine se distingue de celle de la morphine par son degré moindre de toxicité, car une quantité plus grande, 3 à 4 fois, produit l'effet d'une unité de morphine. Cette action plus douce est à prendre en considération quand il s'agit de certains malades faibles comme les enfants, les personnes âgées qui nécessitent des précautions. Pour l'usage interne, on l'administre en poudre ou pastilles à 0,03 et en solution à 0,2 — 0,4 — 10 — 20, les plus conc. servant pour les injections sous-cutanées. Les plus faibles sont administrées en gouttes. A côté de son action comme soporifique, la dionine peut être appliquée en ophtalmothérapie pour la dilatation de la prunelle et dans la conjonctivite en appliquant une solut. à 2 °/₀. Son action analgésique peut se faire sentir dans les affections de l'iris. Elle peut être substituée à l'atropine qui conduit à des synéchies que la dionine enlève. — *Allgemeine Medicinische Central-Zeitung*, 1903, 19/12. (*A. Granger.*)

Rudolf Michel et **Emil Raimann**, *Le véronal*. Le véronal est la diéthylmalonylurée. Il se dissout dans la salive avec une saveur amère, qui persiste quelque temps dans la bouche, mais qui disparaît en buvant. A la dose de 0gr.,5 par jour, il est sans action, mais avec 1gr. dans l'après-midi on ressent une lassitude qui n'est pas pénible. Le sommeil nocturne dure 11 heures, même avec cela la somnolence n'est pas épuisée. Un malade atteint d'insomnie, prenant 0gr.,5 avant de se mettre au lit, s'endort une heure après. Sur des alcooliques délirants, des doses de 0gr.,5 toutes les deux heures ont occasionné le sommeil à la troisième ingurgitation. Le véronal d'après ces aut. est le plus inoffensif et le plus sûr des soporifiques. — *Die Heilkunde*, 1904, 8 ; Janvier. (*A. Granger.*)



Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.



RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

M.-E. Pozzi-Escot, *Appareil de laboratoire pour entraînement à la vapeur.* Cet app. est un tube à essai légèrement renflé dans sa partie inférieure et pouvant contenir environ 30cc. Sa longueur totale est d'environ 30cm. Vers le tiers de sa hauteur, on soude intérieurement un tube recourbé qui arrivera au fond. A qq. centimètres de l'extrémité supérieure, on soude un tube de dégagement. Cet appareil, contenant le liquide à entraîner, est fixé au col d'un ballon de 1 lit. contenant de l'eau, de telle sorte que le bouchon soit compris entre les deux soudures; il ne reste plus qu'à porter à l'ébull. La vapeur entrant par le tube intérieur ressortira après son passage à travers le liquide d'expérience par le tube supérieur. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 209; Juin. (*G. Reverdy.*)

50.8
5.6

G. Magri, *Un nouveau thermomètre pour la cryoscopie et l'ébullioscopie à des températures très basses.* L'aut. décrit une modification du thermomètre de Walferdin qu'il a fait construire par Baudin à Paris. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 387-388; 14/5 : [7/8]. Pise, Lab. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

Ph.-A. Guye, *Nouvelle méthode pour la détermination exacte du poids moléculaire des gaz permanents; poids atomiques de l'hydrogène, du carbone et de l'azote.* L'aut. et M. Friderich ont établi, en partant de l'équation de Van der Waals, la relation $V_m (1 + a)(1 - b) = R$, où V_m est le volume d'une mol. gramme à 0° sous H, a et b désignent les deux constantes de l'équation des fluides rapportées au volume unité et R la constante des gaz parfaits (22410cc,4 dans le système centimètre cube-atmosphère). En ajoutant à R le terme $m\,T_c$, où m a une valeur égale à 0,08473, on a une relation utilisable pour la détermination des poids moléculaires que l'on peut simplifier :

$$M = \frac{L}{1000}\,\frac{R + mT_c}{1 + a - b};$$

M est le poids mol. cherché et L le poids en grammes d'un litre normal de gaz. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1213-1215; [16/5*]. (*A. Granger.*)

E. Cohen, *Sur les allotropies.* Discours pron. le 16 mai 1904, à l'occasion de l'inauguration du laboratoire Van't Hoff de l'Université d'Utrecht. — *Chemisch. Weekblad*, **1904**, **1**, 481-501; 16/5. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G. Martin, *Rapport entre la volatilité des composés et les forces chimiques au point de vue de leur rôle dans la molécule.* L'aut. montre par ses exemples que : 1° Les composés chimiques instables sont caractérisés par leur volatilité et leur fusibilité et les composés stables par leur non volatilité et leur infusibilité; 2° Les composés à poids moléc. élevé sont ordinairement volatils et fusibles; ceux à poids moléculaire bas sont non volatils et infusibles; 3° Les composés qui réagissent d'une manière analogue avec différents réactifs sont très voisins en ce qui concerne leur volatilité. Il conclut que la volatilité d'un composé donné dépend presqu'entièrement de l'intensité des forces chimiques avec lesquelles les atomes qui le composent sont reliés entre eux, et, si nous pouvions connaître l'intensité exacte de ces forces et la loi gouvernant leur relation et l'intensité de l'attraction moléculaire résultante, il serait possible de calculer mathématiq. la volatilité d'un composé, malgré la petite erreur due à l'influence de la gravité sur la grandeur du poids moléc. Des considérations similaires à celles qui nous permettent de considérer la volatilité d'un composé comme dépendant de l'intensité des forces chimiques conduisent à admettre que ces forces déterminent aussi la fusibilité, solidité, dureté, etc.; ces forces étant connues, on pourrait en déduire théoriquement les propriétés chimiques et physiques des composés. Ces lois qui s'appliquent aux composés s'appliquent aussi aux éléments. — *Ch. N.*, **1904**, **89**, 241-242; 20/5. (*Laurent.*)

2 fil. 0
4 p

Fawsitt, *Etudes sur la viscosité.* La viscosité d'un mélange de deux ou plusieurs substances en sol. aq. est égale au produit des viscosités que possèdent séparément les substances de la sol. Si cependant les substances agissent chimiquement l'une sur l'autre, la viscosité est différente de celle calculée. L'aut. montre par des exemples numériques que, dans le cas où un acide fort est neutralisé par une base forte, cette différence possède une valeur constante pour des qqtés équimoléc. Cette valeur correspond à la formation d'eau non dissociée. Cette différence entre les valeurs calculée et observée, dans le cas où la base faible est mélangée avec un acide fort, a une valeur qui varie avec la base dans le cas de l'urée.

De la viscosité comme propriété additive. Une comparaison des constantes de viscosités de qq.

1. Les extraits paraissant dans le *Repertoire* étant sans exception rédigés spécialement à son usage, leur reproduction *même avec indication de source*, est interdite.

r2

dérivés de l'urée montre que, pour une différence de CH^2 dans la composit., il y a une différence correspondante dans la constante de viscosité. Il y a cependant un effet constitutionnel prononcé, comme il est montré par les différentes valeurs obtenues pour les substances isomériques. Les résultats de l'aut. ont été obtenus avec un appareil dont les résultats peuvent être comparés. Il ajoute que la viscosité est inversement proportionnelle à la vitesse de migration. — *Electro-Chem. and Metallurg.*, 1904; Mai. (*Laurent.*)

J.-W. Walker, *Ionisation et combinaison chimique.* En général, la combinaison, dans le cas de valences élevées des atomes constituants, précède l'ionisation ou toute autre manifestation de transformation chimique. — *Proc.*, 1904, 20, 133-134; 11/5. (*Ed. Salles.*)

J.-W. Walker, D. Mac-Intosh, E.-H. Archibald, *Ionisation et combinaison chimique dans les hydrures d'halogènes liquides et l'hydrogène sulfuré.* Un grand nombre de substances organiques donnent des sol. qui conduisent l'électricité quand elles sont dissoutes dans les composés hydrogénés des halogènes liquides. Dans le cas d'H^2S, toutefois, peu de sol. conduisent, et pourtant il y a eu combinaison entre le solvant et le corps dissous. — *Proc.*, 1904, 20, 134; 11/6. (*Ed. Salles.*)

P.-A. Meerburg, *Le système KIO^3, HIO^3 et eau à 30°.* — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 474-479; 7/5, [Avril]. Leiden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J.-A.-H. Schreinemakers, *Sur les réactions qui s'accomplissent en plusieurs phases.* — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 523-532; 28/5, [Mai]. Leiden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P. Vaillant, *Sur la densité des solutions salines aqueuses considérée comme propriété additive des ions et sur l'existence de quelques ions hydratés.* Dans la formation d'un électrolyte, l'union des deux ions se fait sans contraction appréciable. En général, les ions sont anhydres. Les ions plurivalents ont un volume très petit et une densité très grande. Aux anions monovalents correspond une densité voisine de 5, aux cathions une densité voisine de 2. H, Li, AzH^4 font exception avec une D. inférieure à 1. — *C. r.*, 1904, 138, 1210-1213; [16/5*]. (*A. Granger.*)

Joh. Sebor, *Sur la vitesse de diffusion de l'eau à travers une membrane semiperméable.* L'aut. conclut de ses expériences, qui manquent du reste d'exactitude, suivant l'aut. lui-même, que l'eau diffuse à travers la membrane avec une vitesse qui est approximativement directement proportionnelle à la pression osmotique de la substance dissoute. On pourrait calculer la pression osmotique et la grandeur moléculaire de la substance dissoute au moyen des vitesses comparées de diffusion. Enfin la vitesse de diffusion de l'eau croît vraisemblablement avec la t. dans la mesure où la dissociation du complexe moléculaire de l'eau s'accentue. — *Z. f. Electroch.*, 1904, 10, 347-353; 13/5, [12/4]. Prague. Chem. Lab. der k. k. böhm. Techn. Hochschule. (*O. Dony.*)

Albert Colson, *Sur l'origine des rayons* Blondlot *dégagés pendant les réactions chimiques.* Les actions chimiques qui émettent des rayons Blondlot sont toujours accompagnées d'actions physiques (contraction, refroid.) qui agissent dans le même sens. Une solut. de $Al^2(SO^4)^3$, mélangée à une solut. de K^2SO^4, ne donne ni radiations N ou N^1. En faisant cesser la sursaturation de l'alun ou de Na^2SO^4, il se dégage des rayons N^1. De l'alun de chrome en poudre, projeté dans H^2O froide, augmente l'éclat du sulfure de Ca pendant que se fait la solut. violette. En se servant d'eau bouillante, si la solut. est rapide, l'émission de rayons N^1 est telle que la phosphorescence du sulfure, que H^2O chaude activait, disparaît. La solut. devient *verte*. La solut. de l'alun de Cr émet des rayons N, sa décomposition des rayons N^1. — *C. r.*, 1904, 138, 1098-1099; 2/5. (*A. Granger.*)

T.-M. Lowry, *Mutarotation du glucose et du galactose.* La solubilité considérée comme moyen de déterminer les proportions d'isomères dynamiques en équilibre. Application de la méthode décrite *Proc.*, 1903, 19, 156, dans le cas du β-bromonitrocamphre pour rechercher les quantités d'α-glucose et d'α-galactose dans des mélanges d'isomères dynamiques formés dans les diss. de ces sels dans l'eau ou l'alcool. — *Proc.*, 1904, 20, 108-109; 14/5. (*Ed. Salles.*)

T.-S. Patterson, *Comparaison entre les pouvoirs rotatoires des méthyl, éthyl et n-propyl-tartrates à différentes températures.* — *Proc.*, 1904, 20, 114-115; 14/5. (*Ed. Salles.*)

A. Quartaroli, *Comparaisons thermochimiques.* Théories mathématiques pour lesquelles on renvoie à l'original. — *G.*, 1904, 34, [1], 293-323; 14/5; [12/12.03]. Pise. (*Rossi.*)

E.-H. Archibald et **D. Mc Intosh**, *Les points de fusion du chloroforme, du toluène et de l'éther solides.* Les substances employées ont été purifiées avec soin. Voici les résultats trouvés pour les points de fusion : chloroforme — 63°,2 C. ; éther — 117°,6 ; toluène — 97° à — 99°. Un mélange bien agité de CO^2 solide et d'éther donne un bain à t. remarquablement constante : — 79°,5 sous la pression atm. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 3, 305-6; Mars. Montreal, Mc Gill Univ. (*L.*)

M. Berthelot, *Remarques sur l'emploi des courants alternatifs en chimie et sur la théorie des réactions qu'ils déterminent.* L'aut., en 1879, a publié aux *A. ch.*, 16, 450, une série d'observations relatives à la transformation du sucre en alcool. La pile employée communiquait avec un interrupteur oscillant réglé de manière à ce qu'aux électrodes, plongées dans l'eau acidulée, aucun gaz ne se dégage. Ces expér. ont eu pour effet d'examiner les effets, sur le sucre, d'une oxydation et d'une réduction simultanées. On obtient de l'alcool dans ces conditions. Le mécanisme de la fermentation alcoolique se réduirait ainsi à un phénomène comparable à l'électrolyse, accompagné de dédoublement molec., le tout offrant un caractère exothermique. Dans les exp. de MM. Brochet

et Petit, on retrouve des enchaînements identiques à ceux qui résultent soit de l'altération d'un composé aldéhydique en présence de l'air et d'une dissolution alcaline, soit de l'altération de l'argent en présence des chlorures alcalins dissous et de l'air. Dans le premier cas, il y a alternance entre la formation d'acide par oxydation de l'aldéhyde électropositif et la formation d'un sel, l'ac. jouant le rôle électronégatif. Dans le second phénomène, l'action observée est la somme d'une oxydation, suivie d'une transformation du métal en chlorure, puis de la formation d'un chlorure double. Ag libre joue le rôle d'ion positif vis-à-vis de O négatif, l'oxyde continue ce rôle positif en déplaçant la soude dans NaCl. AgCl est négatif dans la formation du sel double. Dans les exp. des deux aut. précités, les courants alternatifs produisent la polarisation électrique et par suite l'énergie qui détermine les phénomènes. Les énergies mises en jeu dans l'attaque de Pt en présence de KCAz sont susceptibles d'être fournies par le courant suivant deux sens contraires. Il y a oxydation de Pt, déplacement de KOH en présence de H^2O dans KCAz, pour aboutir à la formation de cyanure double. — *C. r.*, 1904, 138, 1130-1133 ; [9/5*]. Paris, Collège de France. (*A. Granger.*)

A. Baudouin, *Osmose électrique dans l'alcool méthylique.* L'action des ions polyvalents peut se comparer à ce qui se passe dans le cas de l'eau. Un ion polyvalent positif a peu ou pas d'action sur la charge d'une paroi chargée positivement ; il diminue et dans certains cas peut renverser la charge d'une paroi chargée négativement. Avec un ion polyvalent négatif on observe des phénomènes analogues : peu ou pas d'influence sur la charge négative d'une paroi, diminution ou renversement de la charge positive d'une paroi. Les exp. ont porté sur les ions positifs divalents : Mg, Ca, Ni, et l'ion négatif SO^4 ; l'ion trivalent positif Al ; l'ion tétravalent négatif $Fe(CAz)^6$. Comme parois négatives on a utilisé : SiO^2, S, PbI^2, As^2S^3 qui se chargent négativ. au contact de CH^3OH et les parois positives : $CrCl^3$, Al^2O^3, MnO^2. — *C. r.*, 1904, 138, 1165-1166 ; [9/5*]. (*A. Granger.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

J.-W. Mellor, *Combinaison du chlore et de l'hydrogène. Action de la décharge silencieuse sur le chlore.* Le chlore humide est plus actif vis-à-vis de l'hydrogène après exposition préliminaire à la lumière ou à la décharge électrique silencieuse. — *Proc.*, 1904, 20, 140-141 ; 11/6. (*Ed. Salles.*)

H.-M. Dawson et **Ethel E. Goodson**, *Formation de periodures en solution de nitrobenzène. II. Periodures des métaux alcalins et alcalino-terreux.* Les aut. ont étendu leurs exp. aux métaux alcalins autres que le potassium, aux ammoniums substitués et aux métaux alcalino-terreux ; les corps obtenus ont les mêmes propriétés que les dérivés similaires du potassium et ils ont trouvé que les iodures représentés par $M'I^9$ ou $M'I^{18}$ sont probablement le type le plus élevé des periodures. Dans le cas de radicaux ammonium, ils ont pu isoler quelques-uns de ces periodures.

Les bromures des métaux alcalins en sol. nitrobenzénique et jusqu'à une certaine limite les chlorures de ces métaux peuvent former des periodures. Il a été possible d'isoler des composés d'iodure de lithium avec le nitrobenzène et l'o-nitrotoluène et de penta-iodure de sodium avec le nitrobenzène. — *Proc.*, 1904, 20, 126-127 ; 30/5. (*Ed. Salles.*)

C. Marie, *Sur la préparation et les propriétés de l'acide hypophosphoreux.* On part de l'hypophosphite de Ba, purifié par pptation de sa solut. aq. par l'alcool. On dissout 250gr. de sel dans 1l. H^2O bouillante et l'on ajoute 1200cc. d'alcool, ce qui ppte 70 % du sel. On redissout ce sel et on ppte par H^2SO^4 en léger excès. On conc. à l'éb. jusqu'à teneur de 25 % et termine dans le vide. L'ac. se prend en masse dans un mél. réfrigérant. On peut partir aussi de l'hypophosphite de Na que l'on traite par H^2SO^4 ; on traite par l'alcool en excès qui dissout l'ac. Ce corps pur fond à 26°,5. Il se déc. par la chaleur en donnant vers 130-140° PO^3H^3 et PH^3 ; ce n'est que plus haut qu'il se sépare en PO^4H^3 et PH^3. — *C. r.*, 1904, 138, 1216-1217 ; [16/5*]. (*A. Granger.*)

L.-W.-Mc Cay et **W. Foster Jr**, *Sur l'acide trisulfoxyarsénique.* Par l'act. de MgO sur le pentasulfure d'arsenic fraîch. prép. en suspension dans l'eau, les aut. ont obt. une sol. d'où, après éloignement du Mg dissous par NaOH, ils ont isolé le sel de sodium tertiaire de l'ac. trisulfoxyarsénique $Na^3AsOS^3 + 11H^2O$. Il est très sol. dans l'eau, d'où l'alcool le reppte. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 3, 306-8 ; Mars. Princeton, N. J. (*L.*)

P. Lami, *Le percarbonate de potassium, sa purification et son emploi dans la préparation de l'oxygène et de l'eau oxygénée.* On peut purifier le percarbonate de potassium en lui enlevant le carbonate et le bicarbonate par des lavages avec une sol. de KOH et ensuite avec l'alcool. Le percarbonate se décompose en présence de l'eau au-dessus de 0°, suivant l'équation : $2K^2C^2O^6 + 2H^2O = 4KHCO^3 + O^2$, et avec les acides dilués suivant l'équation : $K^2C^2O^6 + H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2CO^2 + H^2O^2$. On sépare l'eau oxygénée du sulfate de potassium en dissolvant la première dans l'éther ; et on peut la doser par la méthode iodométrique. — *Boll. Chim. Farm.*, 1904, 43, 269-273 ; Avril. Forli. (*Rossi.*)

A. Dufour, *Volatilisation apparente du silicium dans l'hydrogène.* Dans les tubes de Geissler à hydrogène silicié, la décharge produit un dépôt brun sur les parois et sur les électrodes. Au bout d'un certain temps, les dépôts disparaissent et vont se réunir sur la portion de la paroi baignée par l'espace obscur de Faraday. Il se forme de l'hydrogène silicié dans les parties chaudes et sa décomp. a lieu dans l'espace obscur de Faraday. La volatilisation de Si y est donc uniquement apparente. — *C. r.*, 1904, 138, 1169-1170 ; [9/5*.] (*A. Granger.*)

A. Dufour, *Réduction de la silice par l'hydrogène*. La silice est réduite par H à une t. supérieure au point de fusion de Si. En faisant parcourir par H un tube de SiO^2 et chauffant au chalumeau la paroi inférieure du tube, on voit se faire un dépôt brun à l'intérieur, là où la t. est encore assez élevée, quoique bien inférieure à celle du point le plus chaud. Ce dépôt paraît formé de Si et SiO^2. Cette action n'est sensible qu'avec un gaz tel que H. Il y a réduction avec production de H^2O et SiH^4 ; la réact. inverse est possible. Les expériences de l'aut. permettent de donner une explication satisfaisante des observations de Boussingault et Schützenberger sur la siliciuration, à distance, du platine par SiO^2 dans une atmosphère de H. — *C. r.*, 1904, 138, 1101-1103 ; [2/5*.] (*A. Granger.*)

W. Meyerhoffer, *Sur la préparation des sels par la voie de la double décomposition*. Dans la prépar. des sels par double décomp., il faut savoir : 1° Quelle paire de sels est la plus stable ; 2° Si la paire la plus stable est dans un intervalle de transform. L'aut. répond à ces deux questions en ce qui concerne la prépar. du nitrite de Ba. — *B.*, 1904, 37, n° 1, 261-65 ; 23/1, [13/1*.] Berlin-Wilmersdorf. (*L.*)

K.-A. Hofmann et **F. Höchtlen**, *Les polysulfures cristallisés des métaux lourds*. Dans une sol. de polysulfure d'Am jaune, obt. par saturation d'une sol. à 25 °/₀ de sulfure d'Am avec de la fleur de soufre, on introduit en agitant une sol. dil. de chlorure d'or. Il se forme un ppté jaune fin, qu'on laisse reposer pend. quelques jours ; on obt. alors de petits cristaux jaunes brillants d'un polysulfure d'or-ammonium AuS^3AzH^4. En pptant, au contraire, le chlorure d'or par H^2S en sol. éthérée absolue, on obt. un sulfure d'or Au^2S^3.

Avec le trichlorure d'iridium et le polysulfure d'Am, on prépare un polysulfure d'iridium-ammonium $Ir(S^5AzH^4)^3$; avec le sel de palladium, on obt. le corps $Pd\,S^{11}(AzH^4)^2.1/2H^2O$. Enfin avec le chlorure de Bi en sol. alcoolique absolue, on obt. le composé $(AzH^4S^4)(AzH^4S^2O^3)$: Bi.S.S.Bi : $(S^2O^3AzH^4)(S^4AzH^4)$ en crist. noirs. — *B.*, 1904, 37, n° 1, 245-49 ; 23/1, [11/1.] Munich, Chem. Lab. der k. Akad. der Wiss. (*L.*)

Alb. Colson, *Action du chlore sur les acétates anhydres*. Mém. d'ensemble dont les diverses parties ont fait l'objet de notes insérées aux *C. r.*, analysées *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 422-430 ; 20/5. (*A. Granger.*)

C. Reichard, *Sur l'action du picrate de sodium sur les solutions de carbonate de sodium*. Parmi les sels sodiques, le carbonate neutre seul possède la propriété d'éliminer le picrate de sodium de ses sol., qu'on verse la sol. du carbonate dans celle du picrate ou qu'on fasse l'opération inverse. Même les sol. très dil. (1 °/₀) deviennent troubles, tandis que les sol. de picrate à 10 °/₀ se prennent en gelée. La pptation du picrate par le carbonate se fait toujours peu à peu ; elle a également lieu en présence d'autres sels sodiques. On peut donc utiliser le picrate du sodium à la rech. du carbonate neutre dans les sol. renfermant encore d'autres sels sodiques. D'autre part, le carbonate peut être employé pour identifier le picrate. — *Fr.*, 1904, 43, 269-75 ; Mai. (*Willenz.*)

Gregory-Paul Baxter, *Les poids spécifiques du chlorure de lithium, du bromure et de l'iodure*. Les trois composés halogénés du lithium furent préparés à partir du carbonate. Les densités furent déterminées à l'aide du picnomètre et du toluène ; les nombres moyens trouvés sont pour le chlorure de lithium : 2,068 ; pour le bromure : 3,464 ; pour l'iodure : 4,061 ; les sels sont pris à l'état fondu. — *Am.*, 1904, 31, n° 5 ; 558-564 ; Mai. (*E. Theulier.*)

R.-J. Meyer et **A. Aufrecht**, *Les sulfates de cérium tétravalent*. Par l'act. d'un excès d'ac. sulfurique conc. sur le dioxyde de cérium calciné, il se forme exclusiv. du sulfate cérique anhydre $Ce(SO^4)^2$. En prés. d'eau (act. de H^2SO^4 sur le dioxyde humide ou sur l'hydrate), les sol. des prod. de réact. laissent d'abord déposer un sulfate cérocérique acide en aig. dorées ou en colonnes à six pans, qui possède probabl. la composition $2Ce(SO^4)^2.Ce^2(SO^4)^3.H^2SO^4.26H^2O$, et qui doit être considéré comme le sel céreux d'un ac. cérisulfurique $H^4Ce(SO^4)^4$, soit $HCe^{III}Ce^{IV}(SO^4)^4.26H^2O$. On obt. ce sel avec un meilleur rend. par réduct. partielle d'une sol. ac. de sulfate cérique avec la quant. calc. de SO^2. Il peut crist. de l'ac. sulfurique dil. (1 : 5).

Des sol. dil., très faibl. ac., se déposent lentement des colonnes rouge-orange ou des agrégats de crist. rouges, qui ne diffèrent comme compos. des aig. signalées plus haut que par une teneur un peu moindre en ac. sulfurique ; si on les fait recrist. plusieurs fois de sol. aussi peu ac. que possible, la teneur en ac. sulfurique diminue davantage. Avec chaque crist., il y a par contre un enrichissement en Ce trivalent. Mais on n'a pu obt. un sulfate cérocérique neutre dont Mendeléeff et Rammelsberg ont admis l'existence. — *B.*, 1904, 37, n° 1, 140-153 ; 23/1, [7/1.] Berlin-N. (*L.*)

G. Urbain et **H. Lacombe**, *Sur la préparation et le poids atomique du samarium*. La méthode précédemment indiquée par les aut. permet de séparer, à quelques centièmes près, de l'oxyde de samarium pur d'un mél. de terres rares. Dans différents traitements les aut. ont obtenu 150gr. d'oxyde pur. Les poids atomiques déterminés dans les sulfates provenant des fractionnements divers amènent à adopter 150, 34 pour O = 16. — *C. r.*, 1904, 138, 1166-1167 ; [9/5*]. (*A. Granger.*)

A. Thiel, *Etudes sur l'indium*. L'aut. a prép. divers sels d'In à l'état très pur, et de ceux-ci il a retiré par électrolyse le métal à l'état pur en crist. réguliers, D = 7,12. Le métal crist. fond à 155°. Son poids atom., déterminé par analyse du trichlorure sublimé, est de 115,8 + 0,03. L'aut. a préparé l'oxyde, les sulfures In^2S^3 et In^2S, le fluorure $InF^3.3H^2O$, l'oxychlorure InOCl, etc. — *B.* 1904, 37, n° 1, 176-177 ; 23/1, [5/1]. Clausthal, Chem. Inst. der Bergakad. (*L.*)

E. Wedekind, *Sur la préparation du « Zirconium cristallisé » au four électrique*. Des trois variétés de zirconium, amorphe, graphitoïde et cristallisé, la dernière est la plus intéressante. Troost

l'a préparée, le premier, en chauffant au creuset de charbon, à la chaleur de fusion du fer, un mélange d'Al et de fluorure de K et Zr ou d'Al, et de chlorure de Na et Zr; cette préparation était lente. L'aut. la réalise en quelques minutes en chauffant un creuset de graphite ou de magnésite au four électrique (90-100 a. et 30-35 v.); il obtient aussi non Zr pur, mais des cristaux d'un alliage de Zr et Al, contenant environ 62,6 % Zr et 37,4 % Al, soit $ZrAl^2$. Un « zirconium cristallisé » de MERCK était, en réalité, un alliage du même genre. Cet alliage dont l'aut. décrit des propriétés est extraordinairement réfractaire aux actions chimiques, sauf à celle de HFl. $ZrAl^2$ conduit le courant; l'aut. se sert de cette propriété pour le chauffer avec 60 volts après l'avoir introduit en poudre dans un tube de quartz; par ce traitement, l'alliage s'appauvrit en Al et donne un alliage nouveau répondant à la formule Zr^2Al^4. $ZrAl^2$ a été étudié cristallographiquement. L'aut. considère les composés $ZrAl^2$, Zr^2Al^4, etc., comme des combinaisons réelles du même genre que $TiAl^3$, plutôt que comme de simples alliages; on a à faire avec des *zirconiures d'aluminium*. Il en résulte que l'aluminium est peu propre à la préparation de Zr pur; l'aut., en employant Mg, a obtenu déjà un zirconium à 94 % de Zr; par lui, on arrivera peut-être au Zr tout à fait pur. — L'aut. indique enfin que l'électrolyse ignée du fluorure de Zr et K donne un zirconium amorphe et impur. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 331-335; 6/5; [5/4]. Tubingue, chem. Univ. Lab. (*O. Dony.*)

G. Baugé, *Sur un tartrate chromeux cristallisé*. L'acétate chromeux, lavé et encore humide, est mis en contact avec une solut. bouillie et froide de 1/3 d'ac. tartrique. On place la fiole contenant le mél. dans une solut. de NaCl bouillante; il se dépose une poudre bleue. Le sel est lavé, filtré et lavé encore une fois à l'alcool et à l'éther séparément. (Toutes ces opérations doivent se faire dans une atmosphère de CO^2). Ce sel est formé de cristaux prismatiques bleus, oxydables à l'air. Le tartrate chromeux, à l'abri du contact de l'air, laissé en contact avec une solut. conc. de CO^3K^2, CO^3Na^2, $CO^3(AzH^4)_2$, se convertit en carbonate double de protoxyde. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1217-1220; [16/5*]. (*A. Granger.*)

C. Reichard, *Sur l'action des nitrites alcalins sur les sels de nickel. I.* Lorsqu'on traite une sol. assez conc. de nitrate de nickel par une sol. conc. de nitrite de potassium, il n'y a aucune action, ni à froid ni à ch. L'addition d'ac. acétique provoque uniquement un dégagem. d'ac. nitreux, sans qu'il se forme le moindre ppté. Mais en ajoutant une quantité suffisante de nitrate de baryum en sol., il y a form., au bout de peu de temps, d'une comb. dont la mol. renferme les nitrites de nickel, de potassium et de baryum. Cependant, il n'y a aucune pptation lorsqu'on ajoute le nitrate de baryum au mélange préalablement acidifié par l'ac. acét. La comb. en question se dissout dans l'eau ch. en prod. un liq. verdâtre. En remplaçant le nitrate de baryum par le sel corresp. de strontium, on observe à peu près les mêmes phénomènes. Dans les deux cas, la combinaison de nickel jaune paraît verte, à la lumière artificielle. Avec le calcium, la pptation de la comb. double est très lente et bien incomplète. Le magnésium, le zinc et le cadmium ne provoquent aucun phénomène, mais avec le glucinium, on obtient à la longue un ppté pulvérulent jaune (nitrite double ?). Les réact. décrites ne se manifestent pas en remplaçant le nitrite de potassium par le nitrite de sodium. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 479-80; 18/5. (*Willenz.*)

P.-A. Meerburg, *Quelques déterminations dans le système : $CuCl^2$, AzH^4Cl et H^2O.* Etude du système ternaire $CuCl^2$, AzH^4Cl et H^2O d'où il découle que le sel de HANTZ : $CuCl^2 + AzH^4Cl + 2H^2O$ n'existe pas, et que des combinaisons ternaires connues dans la littérat. il n'existe entre $-11°C$ et $+80°C$ que le sel $CuCl^2 + 2AzH^4Cl + 2H^2O$. Les sels $CuCl^2 + 2AzH^4Cl + 4H^2O$, $CuCl^2 + 2AzH^4Cl + H^2O$ et $CuCl^2 + AzH^4Cl + 2H^2O$ mentionnés dans les traités doivent en être supprimés. — *Chemisch Weekblad*, **1904**, **1**, 551-559; 11/6, [Mai]. Leiden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

K.-A. Hofmann et **V. Wölfl**, *Solutions de sels de plomb sensibles à la lumière*. Quand on mélange une sol. aqueuse sat. à froid de chlorure de plomb à une sol. à 4 % de thiosulfate de Na dans la proportion de 1 à 1,5 et qu'on porte le tout à la lumière solaire directe tout en maintenant la t. à 0°, il se forme un beau ppté rouge crist., qui noircit immédiat. si on le porte à la lumière diffuse ou à l'obscurité. Filtré au soleil, lavé avec de l'eau glacée et séché avec de l'alcool abs. il possède la comp. d'un chlorosulfure de plomb $Pb^4S^6Cl^2$. Avec l'iodure de plomb, on obt. égal. au soleil un ppté écarlate d'iodosulfure de plomb $Pb^3S^4I^2$ ou $I.Pb.S^2.Pb.S^2.Pb.I$. Chauffé à 100°, ou placé à l'obscurité, ce corps noircit également. — *B.*, **1904**, **37**, n° 1, 249-52; 23/1, [11/1]. Munich, Chem. Lab. der K. Akad. der Wiss. (*L.*)

C. Paal et **C. Amberger**, *Sur les métaux colloïdaux du groupe du platine (I)*. Si l'on ajoute à une sol. aq. de protalbinate ou de lysalbinate de Na contenant un excès de NaOH des sels sol. de Pt, Pd ou Ir, puis qu'on chauffe, il se produit lentement une faible réduct., accompagnée d'un noircissement de la sol. Mais si, sans chauffer, on ajoute encore de l'hydrate d'hydrazine, il y a réduct. immédiate des sels de Pt ou de Pd et pptation de ces métaux à l'état colloïdal. Si l'on fait dialyser la soude, l'hydrazine en excès et le NaCl formé, on obt. une sol. assez pure des métaux à l'état colloïdal. Pour Ir, on obt. de meilleurs résultats en employant un autre proc. de réduct. : l'action de l'amalgame de Na.

Les sol. de Pt, Pd, Ir colloïdal obt. par ces procédés sont analogues aux prépar. d'Ag et d'Au colloïd. déjà obt. par les mêmes aut. Elles se laissent évap. en donnant les métaux sous forme *solide, sol. dans l'eau*. Les sol. colloïdales sont pptées par les ac.; les pptés sont insol. dans l'eau, mais se dissolvent de nouveau dans les alcalis. — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 124-139; 23/1. Erlangen, Pharm. chem. Inst. der Univ. (*L.*)

André Brochet et **Joseph Petit**, *Sur la dissolution électrolytique du platine. Nouveau procédé de préparation des platinocyanures*. Pt se comporte comme Fe et Co vis-à-vis du courant

alternatif et se dissout avec la plus grande facilité dans les cyanures. La dissolut. par le courant alternatif (fréquence 42) s'élève de 0gr.,4 à 0gr.,6 par ampère-heure pour 20 à 80a. par dm. carré. Avec $Ba(CAz)^2$, on obtient du platinocyanure avec un rendement de 1kg. par 8 kilowatt-heures. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1095-1097; [2/5*]. Paris, Ecole de phy. et chim. industrielles. (*A. Granger.*)

Produits minéraux industriels, Grande industrie chimique.

E. Schaller, *Notice sur l'acide nitrique fumant.* L'aut. a examiné plusieurs échantillons d'ac. nitrique fumant officinal de provenances diverses et a constaté que la teneur en oxydes d'azote inférieurs, calculés en Az^2O^4, oscille entre 7gr.,5 et 13gr.,5 dans 100cc., tandis que celle en H^2SO^4 est de 0,5-8,1 %. Pour obtenir de l'ac. nitrique fumant de comp. constante, le proc. de VANINO (*B.*, **1899**, **32**, 1392) semble être tout indiqué, proc. basé sur l'action du formaldéhyde sur l'ac. nitrique conc. pur. Parmi les autres proc., celui de BRUNNER (*Dingler*, **1861**, **159**, 355) a donné à l'aut. les meilleurs résultats. On traite un mélange de 100gr. de salpêtre de sodium pulv. et de 3gr.,5 d'amidon par 100gr. H^2SO^4 conc. et on soumet à la dist. Le dist., entièrement exempt de H^2SO^4, renferme 27gr.,5 Az^2O^4 dans 100cc., sa D. = 1,52 et sa teneur en $HAzO^3$ est de 93-95 %. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 594; 22/6. (*Willenz.*)

F. Zernik, *Hopogan.* Sous le nom d'hopogan, la firme KIRCHHOFF et NEIRATH à Berlin désigne un prod. « riche en peroxyde de magnésium », contenant, selon les fabricants, 15 % de peroxyde de magnésium. C'est une poudre blanche, légère, insipide et inodore, à peine sol. dans l'eau, mais lui communiquant, par agitation, une réact. alcaline; sol. dans les ac. avec une vive effervescence. L'aut. y a constaté la présence de 18 % env. de MgO^2, en mélange avec MgO, qui, ayant attiré H^2O et CO^2, est partiellement transformé en carbonate basique. — *Apoth. Z.*, **1904**, **19**, 432; 11/6. Berlin, Pharm. Inst. der Universität, Abteilung für die Untersuchung von Arzneimitteln, Sepezialitäten und Geheimmitteln. (*Willenz.*)

J. Geddes et **Mc Intosh**, *Nouveau procédé pour la préparation du rouge Vénitien.* Ce nouveau procédé imaginé par l'aut. supprime l'effet nocif des fumées et l'admission de l'air dans le four. Les déchets de peroxyde de Pb peuvent être achetés à bon marché; on les grille en proportions molécul. avec SO^4Fe déshydraté. Le mélange doit être intime; on a alors la réaction $2FeSO^4 + 2PbO^2 = 2PbSO^4 + Fe^2O^3 + O$, ce qui correspond à 278 p. de $FeSO^4.7H^2O$ pur et 239 de PbO^2. Lorsque les proportions sont bien gardées, il n'est pas nécessaire de laver. Avec un excès de PbO^2, il se forme du minium. Lorsqu'on n'a pas PbO^2 en qtté suffisante, on peut lui substituer le minium ou la litharge ou le peroxyde de Mn. $MnSO^4$ est ensuite lessivé. Sa vente est facile, grâce à ses emplois en teinture et dans la précipitation des résinates de Mn. Le PbO^2 et l'oxyde de Mn n'avaient pas jusqu'ici été utilisés pour la fabrication de ces pigments, et ce procédé n'est pas breveté par les aut. Dans le cas de l'oxyde noir de Mn, les impuretés telles que CaO ne forment aucun obstacle à la préparation de SO^4Mn pur. — *Ch. N.*, **1904**, 89, 197; 22/4. (*Laurent.*)

CHIMIE ORGANIQUE.

Chimie organique théorique.

W.-A. Bone et **W.-E. Stockings**, *Combustion lente de l'éthane.* Ce travail contient l'étude de l'action de l'oxygène sur l'éthane entre 250 et 400° à des pressions variant entre 1,75 et 2,33 atm., celle de l'oxydation de l'éthane au contact d'une surface poreuse entre 400 et 500° sous pression réduite et celle de la combustion lente de l'alcool éthylique et de l'acétaldéhyde. Les résultats du travail sont les suivants:

Dans les mêmes conditions, l'éthane brûle beaucoup plus vite que le méthane; dans des récipients en verre borosilicaté, les deux hydrocarbures sont oxydés bien au-dessous de 400°. Quand l'éthane brûle au contact d'une quantité d'oxygène insuffisante pour que la combustion soit complète, il n'y a aucune préférence pour que l'hydrogène brûle ou que ce soit le carbone. Quand les phénomènes secondaires n'interviennent pas, on constate d'une diminution de pression des produits froids sans dépôt de carbone ou libération d'hydrogène. Le mécanisme de la combustion a lieu en stages parfaitement définis; l'oxygène s'incorpore à la molécule d'hydrocarbure pour former des composés oxygénés intermédiaires. On peut, dans les produits, trouver de l'hydrogène, du méthane et même un peu d'éthylène. Le carbone n'est pas libéré au-dessous des points d'ignition des mélanges réagissants.

Les vues émises par les aut. sont confirmées par les expériences qu'ils ont faites sur la combustion de l'alcool éthylique et de l'acétaldéhyde. — *Proc.*, **1904**, **20**, 106-107; 14/5; et *Soc.*, **1904**, **85**, 693-727; Mai. Manchester, Owens College. (*Ed. Salles.*)

W.-A. Bone et **J. Drugman**, *Action de l'ozone sur l'éthane. Note préliminaire.* Les aut. ont fait réagir sur l'éthane l'ozone à 100°. Les produits de la réaction ont été l'alcool éthylique, l'acétaldéhyde et un peu de formaldéhyde. L'alcool éthylique semble être le produit primitif de la combustion lente de l'éthane. — *Proc.*, **1904**, 20, 127-128; 30/5. (*Ed. Salles.*)

André Kling et **Marcel Viard**, *Différenciation des alcools primaires, secondaires et tertiaires.* En prenant la densité de vapeur d'un alcool, d'abord dans la vapeur de naphtalène, puis dans la vapeur d'anthracène, on pourra, suivant que la densité est normale ou moitié de la densité théorique, conclure que l'alcool est primaire, secondaire ou tertiaire. A l'éb. du naphtalène (218°),

les alcools tertiaires sont déc. en 2mol., les autres alcools restent intacts. En élevant la t. à l'éb. de l'anthracène (360°) les alcools primaires seuls résistent. Les alcools à radicaux phényliques échappent à cette méthode. Les glycols paraissent se ranger à côté des alcools dont ils possèdent la fonction la moins résistante. Le mém. est complété par des données expérimentales. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1172-1174 ; [9/5*] Paris. Ecole de phys. et chim. ind. (*A. Granger.*)

E.-H. Archibald et **D.-Mc Intosh.** *Propriétés basiques de l'oxygène. Composés d'addition des composés hydrogénés des halogènes et des composés organiques, et les valences élevées de l'oxygène. Oxygène asymétrique.* A l'aide de l'acétone les corps suivants ont été préparés: $(CH^3)^2CO$, HI; $(CH^3)^2CO$, HBr et $[(CH^3)^2.CO]^2$, 5HCl; en partant de l'éther, $(C^2H^5)^2O$, HI; $(C^2H^5)^2O$, HBr et $(C^2H^5)^2O$, 5HCl. L'alcool éthylique donne les deux séries suivantes: $C^2H^5.OH$, 2HI; $C^2H^5.OH$, 2HBr et $C^2H^5.OH$, 5HCl. Un composé, probablement, le phénylméthyloxonium, a été obtenu avec l'anisol et HBr; sa constitution est représentée par $\begin{matrix}CH^3\\C^6H^5\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}$; il contient un oxygène asymétrique. — *Proc.*, **1904**, **20**, 139; 11/6. (*Ed. Salles.*)

M. Descudé, *Sur l'oxyde de méthyle bichloré symétrique.* Le méthanal polymérisé et PCl^5 réagissent en présence de $ZnCl^2$ fondu, dans le rapport de 1 mol. du premier et 3 mol. du second. En distillant le produit de la réact. et recueillant dans un récipient fortement refroidi, on a un liq. incolore, mobile, constitué par de l'oxyde de méthyle bichloré symétrique pur, Eb. 102-105°. Si l'on fait agir HCl sur le mél. PCl^3 et $(CH^2O)^n$, il n'y a réact. qu'en présence de $ZnCl^2$ et le phénomène se passe comme précédemment. On peut admettre la formation, au moins passagère, d'un éther méthylique $P(OCHCl)^3$ se détruisant en donnant $ClCH^2.O.CH^2Cl$. En faisant agir PCl^3 sur une solut. aq. à 40 % de formaldéhyde, HCl mis en liberté réagit sur CH^2O; après addition de 1 mol. PCl^3 pour $3(CH^2O)$ il se forme deux couches. L'une supérieure renferme le même produit que celui résultant de la saturation du méthanal par HCl, c'est une combinaison moléculaire de la forme $p(CH^2O) + q(HCl)$. — *C.r.*, **1904**, **138**, 1110-1112; [2/5*]. (*A. Granger.*)

A. Haller, *Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen de molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs.* (I) *Action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur les éthers benzoylacétiques sodés et sur le camphre cyanosodé.* L'aut. s'est proposé de préparer une série de combinaisons à fonction alcoolique mixte, en faisant agir des mol. renfermant le groupement oxyde d'éthylène sur les dérivés sodés de la forme $CH^2\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$. Il a traité le benzoylacétate d'éthyle sodé par l'épichlorhydrine, ce qui donne une 2-benzoyl-4-valérolactone-5-chlorée $C^{12}H^{11}ClO^3$ ou

$$\begin{matrix}C^6H^5.CO.CH.CO\diagdown\\ |\qquad\quad >O\\ CH^2.CH.CH^2Cl\diagup\end{matrix}$$

F. 105-106°.

Le même composé peut s'obtenir en partant du benzoylacétate de méthyle. On peut également substituer à l'épichlorhydrine le dérivé bromé correspondant et arriver à $C^{12}H^{11}BrO^3$.

L'aut. a préparé la phénylhydrazone de cette benzoylchlorovalérolactone, F. 148-150°. Par l'action de KOH il a obtenu le 4-benzoyl-1:2-butane diol, F. 153-154°.

Par l'action de l'épichlorhydrine sur le camphre cyanosodé on arrive à $C^{14}H^{23}O^3Az$ ou

$$C^8H^{14}\!<\!\begin{matrix}C.CAz\\ \|\\ CO.CH^2.CHOH.CH^2.OC^2H^5\end{matrix}$$

Il découle de ces expériences que: 1° les mol. renfermant le groupement oxyde d'éthylène, comme l'épichlorhydrine et l'épibromhydrine, s'additionnent directement à froid avec les dérivés sodés des corps en $CH^2\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$; 2° dans le cas où l'on emploie des éthers β-cétoniques, on obtient d'abord des céto-oxyacides halogénés qui, mis en liberté de leur sel de soude, se transforment en cétolactones halogénées; 3° ces cétolactones halogénées sont susceptibles de donner naissance, sous l'influence des alcalis, à des cétone-glycols dont on ne connaissait guère de représentants jusqu'ici et qui, par oxygénation, fourniront aisément de nouvelles glycérines par hydrogénation; 4° dans les mêmes conditions les cétolactones peuvent aussi se dédoubler en acide monobasique et en un autre ac. qui ne peut être qu'un acide glycol; 5° lorsqu'on essaie de condenser l'épichlorhydrine avec le camphre cyanosodé, la réact. est analogue à celle qui se forme lors de l'action des chlorures alcooliques sur le même dérivé sodé. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 367-373; 5/4. Paris, lab. de chim. org. Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

P.-Th. Muller et **Ed. Bauer**, *Sur l'acide cacodylique et les corps amphotères.* Cet ac., d'après une étude de J. v. Zawidki, est amphotère, autrement dit malgré son caractère ac. il jouit de propriétés basiques. Hantzsch a fait observer que certaines conclusions de ce travail sont erronées: l'ac. cacodylique en tant qu'ac. monobasique $(CH^3)^2AsO^2H$ est un ac. normal. C'est ce que ce dernier aut. déduit de l'hydrolyse du sel de Na de cet ac. Les aut. ont fait la même remarque en s'appuyant sur leur méthode optique différentielle de diagnose des pseudo-acides. Leurs recherches concordent avec l'attribution à l'ac. cacodylique et à son sel de Na de la même constitution, sans transposition, comme le croit Zawidki. Un corps amphotère n'est pas nécessairement un pseudo-acide. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1099-1100; [2/5*]. Nancy, Inst. chim. (*A. Granger.*)

A. Haller et **F. March**, *Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen de molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs.* (II) *Action de l'épichlorhydrine sur les éthers acétonedicarboniques sodés.* On maintient à 60° pendant 4 à 5h. le dérivé sodé de l'éther acétonedicarbonique, obtenu en traitant 101gr. de cet éther par 11gr.,5 de Na dissous dans 100gr. d'alcool absolu, par 46gr. d'épichlorhydrine. En traitant par l'acétate de Cu, il se forme un ppté contenant le sel de Cu du produit cherché et celui de l'éther acétonedicarbonique. Leur différence de solubilité dans l'alcool bouillant permet de les séparer. Le sel cherché est peu sol., F. 224-225°. Ce sel correspond à $(C^{10}H^{12}O^{5}Cl)^{2}Cu$; traité par $H^{2}SO^{4}$ étendu on obtient une huile jaunâtre que l'on sèche sous une cloche à vide. Elle a pour formule $C^{10}H^{13}O^{5}Cl$, soit :

```
CO — CH².COO.C²H⁵
|
CH.CH².CH.CH²Cl
|        |
CO ———— O
```

Cette cétolactone chlorée éthylique donne une semicarbazone, F. 117-118°.

Une solut. alcoolique de cétolactone chlorée éthylique est saturée par HCl sec et abandonnée pendant 48h.. Il se forme une huile bouillant à 198-199° sous H réduite, $C^{12}H^{17}O^{5}Cl$. Ce nouveau composé ne ppte plus avec l'acétate de Cu et ne se combine pas avec la semicarbazide ; la fonction cétonique a disparu et le complexe $CO.CH^{2}.COOR$ a été modifié. En chauffant cet éther avec $H^{2}O$ en présence de $K^{2}CO^{3}$, pendant 48h. à l'éb., on voit l'huile qui s'était déposée se prendre en masse. Cette matière distille à 141-143° sous 17mm. et fond à 57-58°. Elle répond à la formule $C^{9}H^{11}O^{3}Cl$. L'éthérification de la cétolactone donne un éther (1) qui se déshydrate (2) en se transformant en

```
                                        CH².COO.C²H⁵
     CO.CH².COOC²H⁵                     |
     |                                  C ——— O
(I)  CH².CH.CHOH.CH²Cl            (II)  ||    |
     |                                  C.CH².CH.CH²Cl
     COO.C²H⁵                           |
                                        COOC²H⁵
```

tautomère énolique, ce qui conduit à un dérivé dihydrofurfuranique chloré. Le corps $C^{9}H^{11}O^{3}Cl$ qui se forme à ses dépens est l'éther éthylique de l'ac. α-chlorométhyl-α'-méthyl-α-β-dihydrofurfurane-β'-carbonique.

```
           CH³.C ———— O
              ||      |
C²H⁵.CO²C—CH².CH.CH²Cl
```

. Par l'action de $H^{2}O$ en présence de $K^{2}CO^{3}$ la cétolactone chlorée éthylique se transforme en $CH^{3}.CO.CH^{2}.CH^{2}.CHOH.CH^{2}OH$.

En copulant les cétolactones sodées chlorées dérivées des éthers acétonedicarboniques et benzoylacétique avec les chlorures de diazobenzène et le p-diazotoluène, on voit que les dérivés sodés se coupent entre le groupement cétonique et l'atome de carbone relié au groupement lactonique, en fournissant un dérivé azoïque ou hydrazone à fonction lactonique. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 440-448 ; 20/4. Paris, Lab. de Chimie organique de la Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

L. Bouveault, *Application de la réaction de* Grignard *aux éthers halogénés des alcools tertiaires.* On peut appliquer la réact. de Grignard aux éthers halogénés des alcools primaires et secondaires, mais l'aut. a réussi à la produire dans le cas des chlorures de butyle et d'amyle tertiaires. Les dérivés obtenus n'obéissent que partiellement aux règles posées par M. Grignard. La condensation avec Mg se fait à la manière ordinaire, mais il faut maintenir le mél. entre 5° et 15°. A t. plus élevée devient prépondérante une réact. secondaire inévitable : $2C^{4}H^{9}Cl + Mg = MgCl^{2} + C^{4}H^{10} + C^{4}H^{8}$. CO^{2} sec est absorbé assez lentement par la solut. magnésienne et l'on obtient sans difficulté l'ac. correspondant. Le chlorure de butyle fournit l'ac. pivalique avec un rendement de 30 %, et le chlorure d'amyle, l'ac. éthyldiméthyluvitique avec un rendement de 60 %. En opérant la condens. du formiate de méthyle avec le réactif de Grignard, à froid entre — 10° et — 15°, on a un peu d'aldéhyde, une notable quantité d'alcool primaire et pas d'alcool secondaire. Le dérivé magnésium qui devait donner naissance à ce dernier doit donc se dédoubler. Ceci explique le processus inattendu d'hydrogénation que divers savants russes ont noté a propos des dérivés organo-métalliques du Zn. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1108-1110 ; [2/5*]. Paris, Lab. de Chim. org. de la Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

A.-E. Tschitschibabin, *Nouvelle méthode générale de préparation des aldéhydes.* Cette méthode consiste à faire réagir les éthers orthoformiques sur les comb. organo-magnésiennes. La réact. a lieu d'après l'équat. : $HC(OR)^{3} + R^{1}MgI = HC(OR)^{2}R^{1} + ROMgI$. Il se forme des acétals, qui, par saponif. avec les ac. dil., se transf. dans les aldéhydes $R^{1}CHO$. — *B.*, **1904**, **37**, no 1, 186-88 ; 23/1, [28/12]. Moscou, Landwirth. Inst. (*L.*)

A. Seyewetz et **Gibello**, *Sur de nouveaux polymères du formaldéhyde.* En dehors des quatre polymères décrits par 1° Tollens et Mayer, Eschweiler et Grassmann ; 2° Loesekann et Delépine ; 3° Fratesi ; 4° le trioxyméthylène ordinaire ; on peut préparer divers autres polymères. En chauffant à l'éb. au réfrigérant ascendant 100gr. de trioxyméthylène et 75cc. $H^{2}O$, il se dépose dans le tube du réfrigérant des cristaux blancs, F. 123°, sol. dans $H^{2}O$, peu sol. dans alcool et insol. dans éther. En distillant le résidu il passe un liquide aqueux qui abandonne des flocons blancs, F. 96-97°. En épuisant à l'éther les eaux-mères on a un corps blanc, F. 69°, sol. dans l'éther. Le résidu de la dist., après réduction à la moitié, se prend en masse, F. 92-93°, qui par l'action de la chaleur se transforme en un corps, F. 170-171° comme le trioxyméthylène. Le reste se sublime, F. 92-93°. La détermination du poids mol. par la méthode de Meyer dans la vapeur de diphénylamine, puis d'aniline, donne 30 en nombre rond. Les déterminations cryoscopiques conduisent à 60. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1225-1227 ; [16/5*]. (*A. Granger.*)

J. Drugman et **W.-E. Stockings**, *Note sur l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions de formaldéhyde et d'acétaldéhyde*. Pour qu'il y ait formation de thio-dérivés, il est nécessaire que la réaction ait lieu en présence d'HCl ou d'un autre acide minéral ; les aut. ont étudié cette condition. — *Proc.*, 1904, 20, 115-117 ; 14/5. (*Ed. Salles.*)

E. Blaise, *Sur les allyl et propényl-alcoyl-cétones*. En traitant deux cétones, l'une allylée et l'autre propénylée, isomères, par 1mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine, neutralisée exactement par K^2CO^3 à froid, on obtient simplement deux monoximes qui sont différentes entre elles. En employant 2mol. d'hydroxylamine par mol. de cétone, dans les mêmes conditions que précédemment, on constate qu'une cétone allylée se comporte différemment de son isomère propénylée. La cétone allylée donne la même monoxime que précédemment, la cétone propénylée une hydroxylaminooxime, sol. dans H^2O et fournissant un dérivé dibenzoylé (s'il n'y a pas d'excès de K^2CO^3). La semicarbazide avec une cétone allylée fournit une monosemicarbazone ; avec une cétone propénylée on n'a qu'un ppté insignifiant qui se redissout ; en filtrant et abandonnant la liqueur, on voit se déposer un ppté abondant de semicarbazosemicarbazide. L'action de Br permet encore de caractériser la position de la liaison éthylénique. Les bromures obtenus avec les cétones allylées ou propénylées sont des liquides très altérables et non distillables, mais ils donnent, par action des carbonates alcalins en solut. aqueuse et à l'éb., une réact. différentielle très nette. Les allylcétones donnent un liq. incolore ; les cétones propénylées un liq. verdâtre : il se forme une α-dicétone. La réact. permet de passer d'une cétone αβ à une α-dicétone. Il ne peut y avoir aucun doute sur la constitution des cétones saturées isomères qui sont bien, les unes propénylées et les autres allylées. — *C. r.*, 1904, 138, 1106-1108 ; [2/5*]. Nancy, Inst. Chim. (*A. Granger.*)

L. Bouveault et **A. Wahl**, *Préparation des éthers α-β-dicétoniques*. En faisant passer du AzO^2 sur l'isonitrosoacétylacétate d'éthyle solide, il y a liquéfaction du produit et coloration. La dist. effectuée dans le vide après 3 ou 4 heures de contact donne d'abord de l'ac. acétique. Vers 50-60° il y a déc. et distillation d'un liquide jaune très mobile. A la fin la t. monte et il passe un mél. de l'oxime inaltérée et de bisanhydronitroacétate d'éthyle. Le composé jaune se rencontre chaque fois que l'on fait agir le peroxyde d'Az ou les vapeurs nitreuses sur l'isonitrosacétylacétate d'éthyle ou sur l'éther acétylacétique. Il ne se forme qu'en petites quantités, mais on peut le produire plus abondamment en opérant comme il suit. On dirige un courant de vapeurs nitreuses dans l'éther acétylacétique dissous dans l'anhydride acét., puis l'on fractionne dans le vide, à la colonne. On obtient ainsi 40 à 50 % du poids d'éther de liquide jaune, Eb. 13mm.,70°. C'est le dicétobutyrate d'éthyle, premier terme d'une classe encore inconnue d'éthers cétoniques. Il donne un hydrate solide directement, cristallisé en aiguilles blanches, F. 120°, par fixation de 1mol. H^2O. Les aut. ont préparé également le dicétobutyrate d'isobutyle, ainsi que son hydrate, puis les semicarbazones et monophénylhydrazones. Ils espèrent généraliser la réact. et arriver à préparer les éthers α-β-dicétoniques : $R.CO.CO.COO.C^2H^5$. — *C. r.*, 1904, 138, 1221-1223 ; [16/5*]. Paris, lab. chim. org. Fac. des Sc. (*A. Granger.*)

A.-M. Clover et **A.-C. Houghton**, *L'action du peroxyde d'hydrogène sur les anhydrides et la formation d'acides, de peroxydes et de peracides organiques*. Les réactions principales qui ont lieu quand on dissout un anhydride dans une sol. aq. de peroxyde d'hydrogène sont les suivantes :

1° Hydrolyse ordinaire avec l'eau ;
2° Réaction analogue avec le peroxyde d'hydrogène résultant dans la formation d'un peracide ;
3° Action du peracide sur l'anhydride avec la formation d'un acide-peroxyde ;
4° Hydrolyse ordinaire du peroxyde avec l'eau ;
5° Action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide-peroxyde avec formation de 2 mol. de peracide et aussi avec perte d'oxygène, due probablement à la formation intermédiaire d'un dérivé du trioxyde d'hydrogène ;
6° Hydrolyse lente du peracide en acide et peroxyde d'hydrogène ;
7° Lente décomposition à la fois du peracide et du peroxyde d'hydrogène avec dégagement d'oxygène.

Des faits expérimentaux, on conclut que l'action du peroxyde d'hydrogène sur les anhydrides n'est pas simple : que la réaction est très semblable à celle de l'eau sur les anhydrides et que la formation des peroxydes repose sur deux réactions distinctes. — *Am.*, 1904, 32, n° 1, 43-68 ; Juillet. (*E. Theulier.*)

G.-H. Coops, *Sur l'acide β-iso-malique*. Quand on fait agir une sol. aq. de formaldéhyde contenant HCl sur une sol. alc. d'éther malonique sodé, il se prod. une lente réaction ; il se prép. NaCl. Après saponification des éthers, on obtient une sol. alcoolique contenant du formiate, d'où il se dépose une couche huileuse constituée par le sel de potassium de l'ac. β-iso-malique. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 535-541 ; 4/6, [Mai]. Wageningen, Lab. van de Afd. Landbouwschool der Ryks-landbouwschool. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H.-R. Le Sueur, *Action de la chaleur sur les acides α-hydroxycarboxyliques. I. Acide α-hydroxystéarique*. L'aldéhyde margarique s'obtient en traitant par la chaleur l'acide α-hydroxystéarique. Cet aldéhyde, $C^{16}H^{33}.CHO$, F. 36°, oxydé, donne l'ac. margarique ; l'aut. a préparé ses éthers méthylique et éthylique, et l'ac. α-bromomargarique. L'ac. cyanhydrique donne avec l'aldéhyde le cyanure d'α-hydroxyheptadécyle. — *Proc.*, 1904, 20, 132-133 ; 11/6. (*Ed. Salles.*)

G. Ortoleva et **G. Vassallo**, *Action de l'iode sur l'acide déhydracétique en solution pyridique*. Notice préliminaire. Par l'action de l'iode sur une sol. d'acide déhydracétique en sol. dans la pyridine diluée par l'alcool, il crist. d'abord une substance en écailles F. 234° avec décomp. Ensuite, il se sépare du liquide pyridique une deuxième substance qui crist. du chloroforme par addition de benzène en aig. blanches, F. 214-215° avec décomposition.

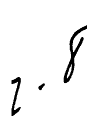
58

La première substance a la composition $C^{13}H^{14}O^{4}AzI$, c'est-à-dire elle est un prod. d'addition de l'ac. déhydroacétique avec l'iodhydrate de pyridine. Elle est insol. dans l'alcool ; le nitrate d'argent ppte de sa sol. aqueuse l'iodure d'argent. Avec la potasse conc. à chaud, elle se transforme dans une substance qui se sépare en acidifiant par l'ac. sulfurique dilué, et qui crist. en écailles qui se décomp. vers 270° ; elle a la composition $C^{21}H^{19}AzO^{8}$. Avec cette nouvelle substance il se forme aussi une petite quantité d'un composé qui est probablement l'ac. triacétique de COLLIE.

La substance qui fond à 214-215° a la composition $C^{16}H^{14}O^{8}$; elle donne avec le brome un prod. d'addition F. 153-154° avec décomposition ; et est décomposée par la potasse à chaud avec formation d'acétone. — *G.*, 1904, 34, [1], 342-347 ; 14/5 : [15/1]. Caserta. (*Rossi.*)

C. Harries et **W. Haarmann**, *Action de l'hydroxylamine sur les éthers d'acides non saturés.* — *B.*, 1904, 37, n° 1, 252-61 ; 23/1, [13/1]. (*L.*)

A. Neville et **R.-H. Pickard**, *Etudes des carbimides optiquement actives.* I. Recherches sur la préparation de quelques carbimides optiquement actives, leur usage pour résoudre des amines et des alcools synthétiques contenant des carbones asymétriques, la mesure de la vitesse de la réaction entre ces corps et différents alcools et amines, afin de se rendre compte de l'influence de la constitution des alcools, des amines, de la température, des dissolvants, etc.



Le mémoire contient la préparation et l'examen du bornylcarbamate d'éthyle $C^{10}H^{17}.AzH.CO^{2}.C^{2}H^{5}$, F. 89°, de la bornylcarbimide $C^{10}H^{17}.Az:CO$, de la dibornylcarbamide $OC:(AzH.C^{10}H^{17})^{2}$, F. 290°, du néobornylcarbamate d'éthyle $C^{10}H^{17}.AzH.CO^{2}.C^{2}H^{5}$, de la nébornylcarbimide et d'un certain nombre de dérivés de la l-menthylamine. — *Proc.*, 1904, 20, 114 ; 14/5, et *Soc.*, 1904, 85, 685-690 ; Mai. Blackburn Technical School. (*Ed. Salles.*)

A.-E. Dixon, *Caproylthiocarbimide.* Le chlorure de caproyle en sol. benzèn. réagit sur le thiocyanate d'ammonium finement pulvérisé pour donner la caproylthiocarbimide $C^{5}H^{11}.CO.AzCS$. L'eau hydrolyse lentement ce liquide ; il se forme l'ac. caproïque et l'ac. thiocyanique ; chauffé avec un sel de plomb alcalin, il donne un sulfure métallique, avec le thiocyanate ; l'azotate d'argent ammoniacal le désulfure rapid. ; enfin, il forme avec les amines primaires et secondaires les thiocarbamides corresp. L'aut. a également étudié l'*ab*-caproylphénylthiocarbamide, $C^{5}H^{11}.CO.AzH.CS.AzHC^{6}H^{5}$, l'*ab*-caproyl-o-tolylthiocarbamide et la n-caproylphénylbenzylthio-urée $C^{5}H^{11}.CO.Az:C(SH).AzC^{6}H^{5}.C^{6}H^{4}$.

Les exp. de l'aut. confirment ses vues en ce que une variété de tautomérisme subsiste parmi les thiocyanates de radicaux électro-négatifs, le groupe sulfuré caractéristique agissant soit comme SCAz, soit comme AzCS. — *Proc.*, 1904, 20, 128-129 ; 30/5. (*Ed. Salles.*)

G.-D. Lander, *Iminoéthers et composés d'addition correspondant aux éthers oxamiques substitués.* Il a été impossible de former, par la condensation de l'aniline et de la p-toluidine en milieu anhydre avec le dichloro-oxalate de méthyle, les ortho-composés mixtes $CO^{2}.CH^{3}.C(AzHR)^{2}.OCH^{3}$ ou les imino-éthers $CO^{2}CH^{3}.C(:AzR).OCH^{3}$. A froid et en sol. de xylène bouillant, il a été possible d'avoir les éthers diaryl-amidino-oxaliques $CO^{2}.CH^{3}.C(:AzR).AzHR$ et les amidinoamides corresp. en même temps que les oxamates et oxamides substitués, les formamidines substituées, de l'oxyde de carbone et du chlorure de méthyle. — *Proc.*, 1904, 20, 131-132 ; 11/6. (*Ed. Salles.*)

A. Seyewetz et **Gibello**, *Synthèses de sucres à partir du trioxyméthylène et du sulfite de soude.* Mém. paru aux *C. r.* et analysé *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 434-440 ; 20/4. (*A. Granger.*)

L. Lindet, *Sur les causes qui activent ou retardent l'autoinversion du saccharose.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, analysé dans *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 474-478 ; 20/4. (*A. Granger.*)

W.-A. Noyes, G. Crawford, Ch.-H. Jumper, E.-L. Flory et **R.-B. Arnold**, *L'hydrolyse du maltose et de la dextrine par les acides dilués et la détermination de l'amidon.* Dans aucun des cas étudiés par les aut., l'hydrolyse ne procède vers la fin comme une réaction de masse normale ; elle devient de plus en plus lente vers la fin. Tandis que le glucose est à peine affecté dans son pouv. réducteur par chauffage avec une sol. à 2,5 % d'HCl, les prod. formés par l'hydrolyse du maltose sont de telle nature qu'un pouv. réducteur maximum est atteint après 1h. à 100° ; il diminue pour un chauffage plus prolongé. La vitesse d'hydrolyse de la dextrine est environ la moitié de celle du maltose, l'hydrolyse atteint 90 % en 1h. Le pouv. réducteur des prod. obtenus par l'action de l'extrait de malt sur l'amidon indique une compos. de 74 à 78 % de maltose et 26 à 22 % de dextrine. Un tel mélange donne, après 1h. à 100°, environ 96 % de l'oxyde de cuivre qui correspondrait à une hydrolyse complète. Par traitement direct de l'amidon de maïs avec HCl à 2,5 % dans une sol. à 0,5 %, on obt. une hydrolyse de 97 % en 1h. et de 98 % en 2h.

Pour la détermin. de l'amidon, les aut. recommandent, après filtration, l'addition de 10 % en vol. d'HCl (D = 1,125) à la sol. résultant de l'action de l'extrait de malt sur la matière examinée. Après 1h. de chauffage dans l'eau bouillante, on refroidit, neutralise par NaOH les 90 % de HCl ajouté, filtre si c'est nécessaire et détermine le pouv. réducteur par la sol. de FEHLING. 100 p. de glucose trouvées de cette manière représentent 93 % d'amidon dans la subst. originale. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 3, 266-80 ; Mars. Rose Polytechnic Institute. (*L.*)

Arthur L. Dean, *Sur l'inuline.* L'aut. conclut que l'inuline obtenue des organes de réserves souterrains du *Dahlia variabilis*, de l'*Helianthus tuberosus*, du *Lappa minor*, de l'*Inula Helenium* et *Solidago* ne montre aucune différence essentielle et peut être regardée comme la même. L'inuline est accompagnée de lévulines ressemblant comme compos. à l'inuline, mais en différant par un degré de solubilité plus élevé et un pouvoir rotatoire spécifique plus bas. La ligne de division entre

l'inuline et les lévulines est très difficile à déterminer, la signification physiologique d'une telle ligne est un peu problématique. La première méthode imaginée par Tanret est un procédé extrêmement pénible et d'une valeur douteuse pour l'emploi général. La deuxième méthode, quoique plutôt longue, est assez employée; elle comporte une perte de matière et ne donne pas des préparations ayant les propriétés de l'inuline comme l'indique l'aut. du procédé.

Tanret dit avoir isolé et déterminé les propriétés de différentes lévulines; mais l'expér. de labor. actuelle avec ses méthodes et les produits obtenus obligent à être un peu sceptique sur les résultats donnés dans les articles de Tanret.

Les résultats obtenus dans les essais faits pour avoir de l'inuline pure en employant sa rotation spécifique comme critérium de pureté sont très embarrassants; ils peuvent avoir néanmoins une valeur en servant à nous former une idée de la nature de l'inuline. Les résultats des essais pour déterminer le poids moléc. de l'inuline sont intéressants. La seule détermination faite par l'aut. à l'aide de l'abaissement du point de congélation l'a conduit à 2329; mais en ajoutant une nouvelle quantité d'inuline, on constata que le point de congél. était le même que dans le premier essai; la rotation spécifique de l'inuline était $[\alpha]_D = -38^o,6$. Ces anomalies pourraient s'expliquer ainsi : Les cellules vivantes des organes de réserve, en polymérisant le lévulose, donnent des composés $C^6H^{10}O^5$ ou peut-être $6(C^6H^{10}O^5)H^2O$ ou peut-être les deux. Les composés actuellement formés sont faits d'un nombre variable de ces radicaux en combinaison peu stable et on peut avoir des changements de forme et d'arrangement dans les agrégats moléculaires. — *Am.*, **1904**, **32**, n° 1, 69-84; Juillet. (*E. Theulier.*)

C.-E. Fawsitt, *Décomposition des alkylurées; note préliminaire*. La décomposition par les acides des alkylurées se fait comme dans le cas de l'urée. — *Proc.*, **1904**, **20**, 126; 30/4. (*Ed. Salles.*)

K.-A. Hofmann et **K.-H. Gonder**, *Combinaisons des sels de bismuth avec la thio-urée*. En ajoutant une sol. alcool. de thio-urée à une suspension de nitrate de bismuth, les aut. ont obt. un liq. vert qui laisse déposer des crist. d'une combin. $Bi(CSAz^2H^4)^3(AzO^3)^2OH$, sol. dans l'eau. Si l'on chauffe la sol. précéd. en continuant à ajouter de la thio-urée, on obt. après refroid. des crist. rouges prismatiques du corps $Bi(CSAz^2H^4)^3(AzO^3)^2.CS.Az^2H^3$, sol. dans l'eau chaude. Enfin, avec un plus grand excès de thio-urée, on peut obt. le composé $Bi(CSAz^2H^4)^6(AzO^3)^2OH$, en crist. rouges.

Le chlorure de bismuth réagit de la même façon que le nitrate et donne lieu à la form. des comp. $Bi(CSAz^2H^4)Cl^3$ et $Bi(CSAz^2H^4)^2Cl^3$, bien crist. et insol. dans l'eau.

A l'aide de ces comb. caractéristiques, les aut. espèrent pouvoir séparer le Bi des éléments radio-actifs auxquels il semble mélangé dans certains minéraux. — *B.*, **1904**, **37**, n° 1, 242-45; 23/1. Munich, Chem. Lab. der k. Akad. der Wiss. (*L.*)

A. Archetti, *Action de l'acide iodique sur l'acide urique*. L'ac. iodique oxyde l'ac. urique, avec formation probable d'urée et d'alloxane, et séparation d'iode libre. — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 394-396; Juin. (*Rossi.*)

J.-W. Walker et **A. Spencer**, *Quelques composés du chlorure d'aluminium avec des substances organiques contenant de l'oxygène*. Un certain nombre de composés du chlorure d'aluminium avec l'éther, l'anisol, le benzoate d'éthyle, le glyoxylate de méthyle, l'oxalate d'éthyle, le malonate d'éthyle, l'ac. acétique, l'o-nitrotoluène, et dinitrobenzène ont été préparés pour voir s'il y a proportionnalité entre le nombre d'atomes d'oxygène et de chlorure d'aluminium qui se combinent.

L'o-nitrotoluène a deux formes cristallisées, F. -10° et $-4^o,25$. — *Proc.*, **1904**, **20**, 135; 11/6, (*Ed. Salles.*)

C. Hell et **H. Stockmayer**, *Sur l'anisyl-phényl-propène*. Les aut. ont obt. direct. l'anisyl-phényl-propène $(CH^3O.C^6H^4)(C^6H^5)C:CH.CH^3$ par l'act. de Mg et de CH^3I sur l'anisyl-phénylcétone. C'est un corps crist. en feuillets blancs brillants, F. 54°, Eb. 212°. Par l'act. du Br., il donne l'anisylphényl-bromopropène $(CH^3O.C^6H^4)(C^6H^5)C:CBr.CH^3$ en aig. bl., F. 51-52°. Ce dernier est très stable et ne réagit pas sur l'éthylate de Na. Il a été impossible d'obt. un dibromure. — *B.*, **1904**, **37**, n° 1, 225-30; 23/1, [30/12]. Stuttgart, Lab. für allg. Chem. der techn. Hochschule. (*L.*)

C. Hell et **H. Bauer**, *Combinaisons propéniques aromatiques*. III. *Le diphénylpropène et le phénylméthylpropène*. Par l'act. de $MgCH^3I$ sur la benzophénone et décomp. par un ac., on obt. le diphényl-éthyl-carbinol $(C^6H^5)^2.C(OH)C^2H^5$, F. 94-95°, qui se déshydrate par chauffage avec l'anhyd. acétique en donnant le diphénylpropène $(C^6H^5)^2C:CH.CH^3$, F. 52°. Celui-ci, traité par Br, fournit probabl. un dér. bibromé instable, qui perd aussitôt HBr en se transf. en α-diphényl-β-bromopropène $(C^6H^5)^2C:CBr.CH^3$, F. 48-49°.

Le phénylméthylpropène $(C^6H^5)(CH^3)C:CH.CH^3$, déjà préparé par Klages, se comporte de la même façon vis-à-vis de Br. On obt. le dér. β-bromé $(C^6H^5)(CH^3)C:CBr.CH^3$, huile jaune, Eb. 114°-116° sous 13 mm. — *B.*, **1904**, 37, n° 1, 230-33; 23/1, [30/12]. Stuttgart, Lab. für allg. Chem. der techn. Hochschule. (*L.*)

Eyvind Bœdtker, *Sur la formation des chloroanilines*. L'aut. signale dans la réduction du nitrobenzène par HCl et Sn la formation d'un produit bouillant à une t. plus élevée que 183°. Il a isolé de la chloroaniline para, F. 70°,5 et Eb. 232°,3. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1174-1175; [9/5*]. (*A. Granger.*)

P. Lemoult, *Action du chlorure phosphoreux sur quelques amines primaires cycliques à l'ébullition; réduction du chlorure phosphoreux avec formation de phosphore*. 8 mol. d'aniline diluées dans 2 ou 3 p. de bzn., éther ou chlf. anhydres, sont additionnées de 1 mol. PCl^3; il se forme $C^6H^5AzH^2,HCl$. On chasse le solvant après l'avoir maintenu à l'éb. pendant quelques heures pour

achever la première phase de la réact. Le dissolvant éliminé, il reste une liqueur incolore. En élevant la t., le liquide commence à se troubler vers 130°, par suite de la formation d'un composé rouge orangé. La masse se solidifie par refroid.; traitée par H^2O bouillante et ac. elle laisse un mél. d'où l'on retire par l'éther de la diphénylamine, par l'alcool l'anilide de l'ac. o.-phosphorique $O:P(AzH.C^6H^5)^3$, F. 212°. Le résidu orangé cède difficil. à l'alcool bouillant une portion notable d'un autre corps $Cl.P.(AzH.C^6H^5)^4$. Il reste un peu d'une substance orangée insol. dans H^2O, alcool, éther, chlf. CS^2. Les deux produits crist. obtenus sont ceux qu'auraient donné PCl^5 et $C^6H^5.AzH^2$. Tout se passe comme si PCl^3 s'était transformé en PCl^5 suivant la réact. : $5PCl^3 = 3PCl^5 + 2P$. Le composé orangé signalé tout à l'heure est riche en P, il retient ce P mis en liberté. La monométhylaniline, les ortho et paratoluidine, la xylidine se comportent comme l'aniline avec PCl^3. — *C. r.*, 1904, 138, 1223-1225; [16/5*]. (*A. Granger.*)

P. Freundler, *Recherches sur les azoïques. Réduction des acétals et des acides nitrobenzoïques.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 449-455; 20/5. (*A. Granger.*)

P. Freundler, *Recherches sur les azoïques. Remarques générales sur la réduction des dérivés nitrés en solution alcaline.* Les dérivés aminés formés dans la réduction alcaline des dérivés ortho-substitués ne proviennent pas d'une hydrogénation plus complète des hydrazoïques, des azoxyques ou des azoïques; ils prennent naissance par réduction des hydroxylamines. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 455-460; 20/4. (*A. Granger.*)

Léo Vignon et **A. Simonet**, *Action du chlorure de diazobenzène sur la diphénylamine.* A une solut. alcoolique de 1 mol. de chlorhydrate d'aniline et d'un peu moins de 7 mol. de diphénylamine, on ajoute 1 mol. de $NaAzO^2$ en solut. aqueuse. La t. du mél. doit être de 18° à 20°; après un quart d'heure on ppte le corps formé par H^2O glacée. Le ppté, recueilli par filtration à la trompe, lavé avec H^2O glacée, séché sur une brique de plâtre, est constitué par un corps jaune très sol. dans l'alcool. On purifie par redissolution dans ce solvant et pptation fractionnée par H^2O. Ce corps correspond à $C^6H^5Az^3(C^6H^5)^2$, F. 47°, insol. dans H^2O. Il a une réact. faiblement basique: il se déc. déjà vers 100°. Le composé obtenu est bien le phényldiazoamidobenzène. — *C. r.*, 1904, 138, 1104-1105; [2/5*]. (*A. Granger.*)

Miss Millicent Taylor et **F.-E. Francis**, *Produits d'addition de la benzylidèneaniline avec l'acétoacétate d'éthyle et le méthylacétoacétate d'éthyle.* — *Proc.*, 1904, 20, 113-114; 14/5. (*Ed. Salles.*)

C. Liebermann et **A. Glave**, *Sur le dédoublement de l'acide dioxytétraméthylrosaminesulfonique.* Les aut. ont const. que l'ac. dioxytétraméthylrosaminesulfonique, chauffé légèr. avec un alcali dil., se dédouble en tétraméthyldiamidoxanthone et ac. pyrocatéchinesulfonique. — *B.*, 1904, 37, n° 1, 203-210; 23/1. Berlin, Org. Lab. der Techn. Hochschule. (*L.*)

A. Einhorn, J. Cobliner et **H. Pfeiffer**, *Sur le pyrogallol.* On n'a prép. jusqu'à présent que les carbonates des phénols à 1 ou 2 OH; les aut. ont entrepris de prép. ceux d'un phénol à 3 OH, le pyrogallol. Parmi les nombreux dérivés que prévoit la théorie, ils n'ont obt., par l'act. du phosgène sur le pyrogallol, que deux d'entre eux: 1° un carbonate interne (I), qu'ils appellent carbonate de pyrogallol, F. 132°-133°; 2° le carbonate du précédent (II), le tricarbonate de dipyrogallol, F. 177°.

(I) (II)



Le premier de ces corps a de grandes analogies avec le carbonate de pyrocatéchine. Il est décomp. par les alcools et par les bases primaires et second. en donnant des éthers ou des amides de l'ac. pyrogallolmonocarbonique : $OH.C^6H^3\langle O_2 \rangle CO + C^2H^5OH = (OH)^2C^6H^3.COOC^2H^5$; les 2 hydroxyles libres sont en position ortho. Les amines tertiaires donnent des prod. d'addition. L'act. de Br fournit les carbonates de mono ou de dibromopyrogallol, qui sont décomp. par hydrolyse en CO^2 et mono- ou dibromopyrogallol. L'ac. nitrique en sol. sulfurique conc. donne les carbonates de mono- ou dinitropyrogallol; le second se décomp. spontanément en CO^2 et 4:6-dinitropyrogallol, F. 208°; le premier n'est décomp. que par ébull. ou par les alcalis. Il se forme le 4-nitropyrogallol, F. 162°, qui est réduit par Sn + HCl en aminopyrogallol. Le dinitropyrogallol donne aussi par réduct. le dér. diamidé corresp.

Par ébull. des chlorhydrates de ces dér. amidés avec l'eau, les groupes AzH^2 sont remplacés par des groupes OH, et les aut. ont obt., quoique avec de mauvais rendements, le 1:2:3:4-tétraoxybenzène (ou apionol), F. 161°, et le penta-oxybenzène, aig. microsc. violettes, noircissant par chauffage. Les dér. tétra et penta-acétylés fondent respect. à 136° et à 165°. — *B.*, 1904, 37, n° 1, 100-123; 23/1. Lab. der k. Akad. der Wiss. zu München. (*L.*)

A.-N. Cook, *Quelques propriétés de l'éther phénylique.* 4,97 p. de cet éther sont sol. dans 100 p. d'alcool à 87 % à — 10°. Le point d'ébull. de l'éther est de 258°. 97 C., son point de fusion de 26°,9-27°. Il crist. de l'alcool en larges tables minces. Son poids spécifique à l'état liquide est de 1,0728 à 20°, et à l'état solide de 1,1508 à 10°,75 C. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 3, 302-304; Mars. Sioux City, Morningside College. (*L.*)

J.-T. Hewitt, J. Kenner et **H. Silk**, *Bromuration des composés phénoliques.* En sol. aq. quand une prop. mol. de brome agit sur le phénol, tout le phénol n'est pas bromé ; une partie du brome sert à former des produits plus substitués. L'absence d'eau et la présence d'ac. minéral fort favorise la formation de para-bromophénol ; mais la quantité de ce corps est plus faible quand on ajoute de l'acétate de soude à une sol. de phénol dans l'ac. acétique glacial avant la bromuration ; elle s'accroît un peu par l'add. d'un peu d'ac. sulfurique conc. Si la prop. de brome ajouté est plus qu'unimol. en sol. de phénol dans l'ac. sulfurique conc. ou l'ac. acétique glacial, la seconde mol. de brome s'utilise lentement ; mais, lorsqu'il y a plus de 73 °/₀ d'ac. sulfurique conc., il se forme le 2 : 4-dibromophénol.

On peut obtenir l'ac. 5-bromosalicylique en bromurant l'ac. salicylique dans un mélange d'ac. sulfurique et acétique. — *Proc.*, **1904**, **20**, 125-126 ; 30/5. (*Ed. Salles.*)

J. Consonno, *Sur quelques dérivés nitrés halogénés de la benzophénone.* Par l'action de l'ac. nitrique fumant sur la p-dichloro-benzophénone, on obtient la *4 : 4'-dichloro-5 : 5'-dinitrobenzophénone*,

CO
Cl ⟨C₆H₃⟩ — CO — ⟨C₆H₃⟩ Cl
AzO^2 AzO^2

qui crist. de l'ac. acétique en petits cristaux F. 120°, sol. dans l'alcool, l'éther et le benzène. Ce composé donne avec l'aniline la *4 : 4'-dianilido-5 : 5'-dinitrobenzophénone*, F. 212°, donnant par réduction avec l'étain et HCl la *4 : 4'-dianilido-5 : 5'-diaminobenzophénone*, $(C^6H^3AzH)(AzH^2)$. $C^6H^3.CO.C^6H^3(AzH^2)(AzHC^6H^5)$, F. 160°, dont le *chlorhydrate* fond à 270°. Celui-ci forme par condensation avec la phénanthrène-quinone la *cétone du diphényl-phénanthrophénazonium.*

$C^{14}H^8\langle Az(OH)\,Az \rangle C^6H^3.CO.C^6H^3\langle Az(C^6H^5)\,Az \rangle C^{14}H^8$, F. 220°.
(OH, C^6H^5 ; C^6H^5, OH)

La 4 : 4'-dichloro-5 : 5'-dinitrobenzophénone donne avec l'ammoniaque en sol. alcoolique la *4 : 4'-diamino-5 : 5'-dinitrobenzophénone*, $(AzH^2)(AzO^2)C^6H^3.CO.C^6H^3(AzO^2)(AzH^2)$, qui fond à 121°, et qui donne par réduction avec le chlorure stanneux la *4 : 4' : 5 : 5'-tétramino-benzophenone*, $(AzH^2)^2C^6H^3.CO.C^6H^3(AzH^2)^2$, F. 155°, crist. de l'alcool en aig. jaunes sol. dans l'éther et dans le benzène. Ce composé se condense avec le phénanthrène avec formation de la *diphénanthro-phénazine-cétone*, $C^{14}H^8\langle Az\,|\,Az \rangle C^6H^3.CO.C^6H^3\langle Az\,|\,Az \rangle C^{14}H^8$, qui se décompose à 160°.

La dichloro-dinitrobenzophénone donne avec le méthylate de sodium la *diméthoxy-dinitrobenzophénone*, $(CH^3O)(AzO^2)C^6H^3.CO.C^6H^3(AzO^2)(OCH^3)$, F. 205° ; et avec l'éthylate de sodium la diéthoxy-dinitrobenzophénone, F. 132°. Par l'action de KOH sur ces deux composés, on obtient la *dioxy-dinitrobenzophénone*, $(OH)(AzO^2)C^6H^3.CO.C^6H^3(AzO^2)(OH)$, qui crist. de l'alcool en cristaux jaunes, F. 172°. Enfin la dichloro-dinitrobenzophénone se condense avec la méthylamine et la diméthylamine avec formation de la *diméthyldiaminodinitrobenzophénone*, $(CH^3AzH)(AzO^2)C^6H^3.CO.C^6H^3(AzO^2)(AzHCH^3)$, F. 212°, et de la *tétraméthyldiamino-dinitrobenzophénone*, $(CH^3)^2Az.(AzO^2)C^6H^3.CO.C^6H^3(AzO^2)Az(CH^3)^2$ qui fond à 150°.

Par l'action du nitrate de potassium sur une sol. de p. dichlorobenzophénone dans l'ac. sulfurique à chaud, il se forme la *trinitro-4 : 4'-dichlorobenzophenone*, qui fond à 140°, et dans laquelle les groupes AzO^2 occupent probablement les positions 3 : 3' : 5. Par l'action du nitrate de potassium et de l'ac. sulfurique fumant sur la dichlorodinitrobenzophénone, on obtient la *tétranitrodichlorobenzophénone*, dans laquelle les groupes AzO^2 occupent probablement les places 3 : 3' : 5 : 5'. Ce composé fond à 202°, et donne avec l'aniline la *4 : 4'-anilido-tétranitrobenzophénone*, F. 262°, avec l'ammoniaque la *4 : 4'-diamino-tétranitrobenzophénone*, F. 270° ; avec la diméthylamine la *tétraméthyldiamido-tétranitrobenzophénone*, F. 234° ; avec le carbonate de sodium la *4 : 4'-dioxy-tétranitrobenzophénone*, F. 203°. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 374-387 ; 14/5 : [20/2]. (*Rossi.*)

R. Krauss, *Sur les produits de substitution halogénés des acides α- et γ-truxilliques.* Par act. du Cl sur l'éther diéthylique de l'ac. α-truxillique, l'aut. a obt. deux prod. bien caract., l'un pentachloré, l'éther 2 : 4 : 2' : 4' : β-chloro-α-truxillique

$Cl^2C^6H^3.CCl.CH.CO^2C^2H^5$
| |
$C^2H^5CO^2.CH.CH.C^6H^3Cl^2$

, F. 142°, l'autre hexachloré, l'éther 2 : 4 : 2' : 4' : ββ'-chloro-α-truxillique,

$Cl^2C^6H^3.CCl.CH.CO^2C^2H^5$
| |
$C^2H^5CO^2.CH.CCl.C^6H^3Cl^2$

, F. 178°. Les ac. corresp. fondent respect. à 274° et à 316°.

L'ac. γ-truxillique donne un dér. dibromé, F. 280°. Son éther diméthylique fournit un dér. hexachloré, F. 180-182° ; l'ac. corresp. fond à 285°. — *B.*, **1904**, **37**, n° 1, 216-24 ; 23/1. Berlin, Org. Lab. der tech. Hochschule. (*L.*)

W.-H. Perkin jun. *Expériences sur la synthèse des terpènes. I. Synthèse du terpinéol inactif, du dipentène et de l'hydrate de terpine.* L'éther de l'ac. δ-cétohexahydrobenzoïque réagit sur l'iodure de magnésio-méthyle pour donner, entre autres produits, l'ac. cis-δ-hydroxyhexahydro-p-toluique, F. 153°, qui se transforme rapid. en sa lactone par distill. L'hydroxy-acide ou sa lactone se transf. en ac. δ-bromohexahydro-p-toluique par contact avec HBr fumant aq. ; on obtient l'ac. Δ^3-tétrahydro-p-toluique en mettant l'ac. précédent digérer avec de la pyridine ou du carbonate de soude ; l'éther de l'ac. ainsi préparé est mélangé à une sol. éthérée d'iodure de magnésio-méthyle, et le produit traité par HCl dilué, il se forme ainsi le terpinéol inactif. Ce terpinéol donne le dipentène

$CCH^3\langle CH = CH^2 ; CH^2 - CH^2 \rangle CH.CCH^3 : CH^2$, lorsqu'il est mis à digérer avec du bisulfate de potasse.

Par traitement par l'ac. sulfurique dilué, le terpinéol synthétique a été converti en hydrate de terpine $C^{10}H^{18}(OH)^2.H^2O$, F. 118°, dont la déshydratation a donné la terpine $CCH^3(OH)\langle{}^{CH^2.CH^2}_{CH^2.CH^2}\rangle CH.C(CH^3)^2(OH)$. — *Proc.*, 1904, 20, 86-87; 30/4, et *Soc.*, 1904, 85, 654-671; Mai. Manchester, Owens College. (*Ed. Salles.*)

P. Genvresse, *Action du paraformaldéhyde sur les sesquiterpènes.* En chauffant au tube de PFUNGST pendant 10h. 1mol. de caryophyllène avec 1mol. de trioxyméthylène, on arrive, après purification à un corps, Eb. 15mm., 177-178°, $C^{16}H^{26}O$. C'est un liq. jaune d'or visqueux, sol. dans alcool, éther, ac. acét., $D_0 = 0{,}997$, $[\alpha]_D = -7°{,}40'$ en sol. chloroformique à 4,93 %. Traité par l'anhydride acét. et CH^3CO^2Na, il donne $C^{16}H^{25}O.COCH^3$. En suivant la même marche que précédemment on obtient avec le clovène et le cadinène deux isomères. Les constantes physiques du premier sont : Eb. 12mm., 170°, $[\alpha]_D = -7°{,}12'$ en solut. dans chlf. à 6,03 %, $D_0 = 1{,}001$: pour le second : Eb. 15mm., 180°, $D_0 = 0{,}993$, $[\alpha]_D = -17°{,}541$ en solut. chlf. à 7,6 %. — *C. r.*, 1904, 138, 1228-1229; [16/5*]. Besançon, Fac. des Sc. (*A. Granger.*)

W.-A. Tilden, *Action sur le pinène du chlorure de nitrosyle.* On obtient un bien meilleur rendement de nitrosochlorure de pinène quand on emploie un mélange à parties égales de pinènes droit et gauche ; quand le nitrosochlorure est transformé en nitrosocyanure ou en pépiridylnitrolamine, le composé devient monomoléculaire en même temps que le groupe nitroso prend la structure d'une oxime ou celle d'un composé isonitrosé. Pour la régénération du pinène en partant du nitrosochlorure, il vaut mieux employer la méthylaniline que l'aniline; le nitrosochlorure pur fond à 115°. — *Proc.*, 1904, 20, 122-123; 31/5. (*Ed. Salles.*)

A. Béhal, *Sur quelques dérivés campholéniques.* Mém. paru aux *C. r.* et analysé, *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 461-466; 20/4. (*A. Granger.*)

A. Haller, *Sur un nouveau mode de préparation des dérivés alcoylés et alcoylidéniques des cétones cycliques. Application à la préparation des alcoylmenthones.* En faisant agir Na sur certaines cétones cycliques il se forme à la fois un dérivé sodé de la cétone et de l'alcool corresp. En partant de l'amidure $NaAzH^2$ au lieu de Na, on n'a plus cet inconvénient; il se produit le dérivé sodé de la cétone et AzH^3. A une dissolution de menthone sèche dans 10gr. d'éther absolu on ajoute 13gr. de $NaAzH^2$, pulvérisé dans un mortier chaud, en présence d'éther anhydre. On chauffe alors à reflux jusqu'à cessation de l'odeur de AzH^3. On ajoute ensuite un peu plus que la quantité de théorique de chlorure ou bromure alcoolique et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que le sel alcalin qui se dépose n'augmente plus. Le liquide est traité par H^2O ; il se sépare en deux couches que l'on isole. Le liq. éthéré est séché sur $MgSO^4$ et dist. pour éliminer l'éther. L'huile restante est fractionnée dans le vide. Ce procédé est applicable à la préparation des alcoylmenthones $C^8H^{16}\langle{}^{CH.R}_{CO}$. On a pu isoler les méthyl, éthyl, propyl, isobutyl, isoamyl et allyl-menthones. Leurs pouvoirs rotatoires ont été trouvés variant de $+20°{,}18$ à $+45°$ (pour l = 100mm.) et de signe contraire à celui de la menthone dont on était parti. Les valeurs de la déviation vont en croissant jusqu'à l'isobutylmenthone ; elles décroissent jusqu'à l'allylmenthone. Ces anomalies ne sont peut-être qu'apparentes, car la menthone est très sensible à l'action des alcalis. L'introduction de radicaux alcooliques dans sa molécule a pour effet de provoquer l'asymétrie d'un nouvel atome de carbone ; il peut se produire huit isomères. Tous ces faits expliquent suffisamment les anomalies constatées dans les pouvoirs rotatoires. — *C. r.*, 1904, 138, 1139-1142; [9/5*]. Paris, Lab. de Chim. org. Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

F.-W. Semmler, *Sur la menthone, la camphophorone et la pinophorone.* Si l'on fait réagir l'hydroxylamine sur le prod. de condens. de la menthone avec le benzaldéhyde, on n'obt. pas une oxime, mais un prod. d'add., la benzylidène-menthone-hydroxylamine (I), aig. F. 162°. Celle-ci est

```
            H2C   CH2                                   H2C   CH2
(CH3)2.CH.CH<      >CH.CH3             (CH3)2.CH.CH<      >CH.CH3
            CO    CH.CH(AzH.OH).C6H5                HO.HC  CH.CH(AzH2).CH3
                 (I)                                      (II)
```

réduite par Na et l'alcool en α-aminobenzylmenthol (II), Eb. 202-206° sous 15mm.. La réd. directe de la benzylidène-menthone donne le benzylmenthol, Eb. 179-180° sous 9mm..

La réduct. de la camphophorone par Na et l'alc. fournit l'alcool dihydrocamphorylique (III), Eb. 185-192°, dont le phényluréthane fond à 82°. Cet alcool donne par oxydation de la dihydrocamphorone, Eb. 184-185°.

```
               CH(OH)                          CH2   CH3
              /      \                   CH3
(CH3)2.CH.CH<          >CH.CH3              >C.CH<      >CO
              \      /                   CH2
              CH2 —— CH2                       CH2   CH2
                (III)                              (IV)
```

Enfin, la pinophorone, obt. dans la distill. du pinonate de Ca, donne une oxime et par réduct. un alcool pinocamphorylique. Elle doit avoir la constitution (IV). — *B.*, 1904, 37, n° 1, 234-41 23/1. Greifswald. (*L.*)

F.-H. Lees, *Quelques dérivés de l'umbellulone*. Description d'un certain nombre de dérivés. — *Proc.*, 1904, 20, 88-89; 30/4, et *Soc.*, 1904, 85, 639-646; Mai. Londres, Wellcome Chemical Research Lab. (*Ed. Salles.*)

G.-T. Morgan, **F.-M.-G. Micklethwait** et **H.-B. Winckfield**, *Etude des produits de substitution de l'ar-tétrahydro-α-naphtylamine, 4-bromo-ar-tétrahydro-α-naphtylamine et acide ar-tétrahydro-α-naphtylamino-4-sulfonique*. Les dérivés acylés de l'ar-tétrahydro-α-naphtylamine, bromés par une prop. mol. de brome, subissent une substitution dans la chaîne aromatique; par hydrolyse on obtient la 4-bromo-ar-tétrahydro-α-naphtylamine. La sulfonation de l'ar-tétrahydro-α-naphtylamine donne l'ac. ar-tétrahydro-α-naphtylamino-4-sulfonique $AzH^2.C^{10}H^{10}.SO^3H.H^2O$.

Les résultats du mémoire montrent que l'ar-tétrahydro-α-naphtylamine diffère de l'α-naphtylamine en ce que ses dérivés *para*-substitués ne donnent pas de composés *ortho*-azotés. — *Proc.*, 1904, 20, 109-110 ; 14/5. (*Ed. Salles.*)

Combustibles et chauffage

E. Schmatolla, *Avantages des foyers à gaz*. Ce genre de chauffage a d'abord été employé dans la métallurgie; aujourd'hui il se généralise de plus en plus, et fait son apparition dans l'industrie chimique. Il permet, avec un combustible quelconque, d'obtenir de hautes températures, faciles à régler, et le chauffage direct de récipients de toutes formes.

L'aut. donne des descriptions, accompagnées de figures schématiques, des divers appareils pouvant être employés dans l'industrie chimique : chauffage des chaudières à évaporation; fours à chaux, fours servant à la fabrication de la soude, etc. La disposition des appareils est telle que l'on peut facilement récupérer la chaleur tendant à se perdre par rayonnement, au moyen de l'air qui servira à la combustion. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 97-104, 22/1. (*L. François.*)

A. Frank, *Emploi du gaz de tourbe, pour la production d'énergie dans des stations centrales*. La façon la plus économique d'utiliser la tourbe consiste à en fabriquer un gaz, que l'on emploie sur place, dans un moteur à gaz, pour la production d'énergie électrique à haute tension. Cette énergie est transportée dans les centres industriels, ou utilisée dans le voisinage, pour la production de réactions chimiques : électrolyse, fabrication du carbure de calcium pour l'éclairage ou la production du cyanamide de Ca, ou chaux azotée. L'aut. donne différents exemples et calculs d'installations dans lesquelles on est arrivé à produire l'énergie à très bas prix, pouvant presque rivaliser avec celle des grandes chutes d'eau. Les rendements obtenus avec les moteurs à gaz sont doubles ou triples de ceux obtenus avec la machine à vapeur; de plus ils ne nécessitent pas, comme ces derniers, une tourbe absolument sèche, et ils peuvent utiliser des tourbes renfermant jusque 40 % d'eau. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 289-296; 4/3. (*L. François.*)

O. Brunck, *Sur la combustion fractionnée des gaz au moyen de l'amiante palladiée*. On sait que l'amiante palladiée assure, dans certaines conditions, la combustion de l'hydrogène, tandis que le méthane reste inaltéré (Cl. Winkler). A la suite de critiques de Charitsskow, l'aut. a déterminé les conditions dans lesquelles il faut se placer pour appliquer cette propriété à l'analyse d'un mélange renfermant les deux gaz. On doit: 1° Ne pas prendre plus de 25cc. de gaz combustibles; 2° Ajouter l'oxygène nécessaire à la combustion sous forme d'air, à moins que le mélange ne renferme déjà une forte proportion d'azote; 3° Chauffer très modérément le tube capillaire contenant l'amiante; 4° Diriger lentement le courant de gaz de telle façon que les filaments d'amiante ne rougissent que faiblement et seulement du côté où les gaz arrivent.

Dans ces conditions, la combustion de H est complète et le méthane reste abs. intact. — *Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 695-697; 21/7. (*E. Campagne.*)

E. Donath et **F. Bräunlich**, *Recherches sur les charbons fossiles*. Donath et Dietz (*Oest. Z. f. Berg-Hüttenw.*, 1903, 51, 310) avaient constaté que le charbon fossile se comporte tout autrement que le lignite vis-à-vis de l'ac. nitrique dil (1 : 10). Les aut. ont examiné de plus près cette réact. La majeure p. du gaz mis en liberté est constituée par CO^2; il y a, en outre, dégagement de Az et d'ac. cyanhydrique. L'oxydation terminée, le liq. est d'un rouge vif, répand une odeur d'ac. acét., dégage abondamment AzH^3 sous l'action de CaO et renferme, comme principal prod. d'oxydation, de l'ac. oxalique. On y constate encore la présence des ac. propionique, butyrique et caproïque. La coloration est due à un prod. de dédoublement riche en azote, prod. ac., pptable par l'acétate de plomb. Il est possible que ce prod. soit une comb. nitrosée, attendu que, traité par la phénylhydrazine en solution acét., il dégage, à ch., de l'azote et se décolore par l'hydrogène naissant. La réact. de l'ac. nitrique dil., appliquée par les aut. à un grand nombre de variétés de charbons fossiles et de lignites, leur permet d'affirmer qu'au point de vue chimique, il y a une différence considérable entre ces deux espèces de combustibles. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 180-82; 24/2. Brünn, Chem. technol. Lab. der techn. Hochschule. (*Willenz.*)

Blanchiment, Lessivage, Teinture, Impression et Apprêt.

A. Binz, *La teinture pendant l'année 1902*. L'étude et la mise en pratique des différents procédés de mercerisation a fait de grands progrès. Par des traitements chimiques variés: action des acides sur les fibres, suivie d'un traitement avec un liquide alcalin et lavage, action du Cl, gélatinisation, etc., on est arrivé à changer l'aspect et les propriétés des fibres, souvent très avantageusement; mais ces opérations sont très délicates, et doivent être conduites scientifiquement, si l'on veut ne pas risquer de détruire les fibres.

Parmi les nouvelles mat. colorantes, beaucoup contiennent du S. Leur emploi se généralise de plus en plus, car beaucoup d'entre elles présentent des teintes très jolies et très solides, pouvant rivaliser avec celles données par l'aniline ou l'indigo. Les mat. colorantes sulfurées, noires, sont très employées; elles donnent des tons magnifiques, ne verdissant pas comme ceux d'aniline, et comme l'ac. acétique suffit pour leur fixage on ne risque pas de brûler les fibres. La production et la consommation de l'indigo synthétique augmentent chaque jour, et ont déterminé une baisse de prix. On est parvenu à introduire dans la molécule, un ou plusieurs atomes de Br, et à obtenir des colorations très vives, qui malheureusement ne sont pas très stables. Cet article contient une bibliographie très complète des différents procédés et brevets. — *Z. angew. Ch.*, 1904, **17**, 491-499; 15/4. (*L. François.*)

A. Binz et **G. Schrœter**, *Rectification au sujet des remarques de* von GEORGIEVICS *sur la théorie de la teinture*. Les aut. font remarquer qu'ils n'ont pas contesté la valeur de la méth. colorimétrique dans les déterminations analytiques en général, mais seulement dans le cas particulier de la teinture avec composés aminoazoïques en solut. HCl faible ou concentré. Ils ont de plus constaté que la laine, que GEORGIEVICS considérait comme exempte de tout acide, était en réalité encore acide ainsi qu'on pouvait s'en rendre compte à l'aide de soude déci-normale. Ils ont remarqué encore que le *p-azobenzène-sulfonate de sodium* colore en effet légèrement la laine en bain neutre lorsqu'on emploie une plus grande quant. de mat. colorante qu'ils ne l'avaient fait dans leurs premiers essais; mais il y a une telle différence entre cette teinture et celle qu'on obt. en bain acide, que les aut. ne pensent pas que ce fait d'expérience puisse influencer leurs conclusions théoriques premières. — Von GEORGIEVICS a pu au moyen de bzn. enlever, à de la laine teinte au p-oxyazobenzène, de la mat. colorante inaltérée; les aut. ne pensent pas que cela infirme leur hypothèse d'une liaison hydroquinonique entre la matière colorante et la fibre; pour confirmer ce doute, ils donnent divers exemples de décomposit. d'hydroquinones par le bzn. — Les aut. font enfin remarquer que l'ac. picrique sur laine est très difficilem. enlevable par l'alcool, dans l'appareil de SOXHLET, et que le bzn. n'en enlève pas du tout. — *B.*, 1904, **37**, 727-730; [11/2]. Lab. Univ. Bonn. (*G. Laloue.*)

R. Brand, *Remarque sur les avalies* (*Gerberwolle*). Le teinturier doit être prudent avec cette laine, car elle se teint difficilement, surtout si l'animal est mort de maladie. Que l'on ait de la laine de toison ou des avalies, on peut facil. reconnaître au microscope, quelquefois à l'œil nu, les restes de peau qui ont été arrachées par le pareur rond. — *Dtsch. Faerber Ztg.*, 1904, n° 13, 234-235; n° 14, 264. (*R. Schubert.*)

A., *Le blanchiment électrique*. L'électricité sera seulement employée pour la préparation de la lessive, mais pas à l'opération même du blanchiment. L'aut. décrit les avantages de cette méthode sur celle du chlorure de chaux : clarté de la lessive, fibre restée intacte, etc. Cette méthode électr. est surtout avantageuse pour le blanchiment des étoffes fines, des dentelles p. ex., et quand on doit éviter les eaux d'égout nuisibles. Enfin, l'aut. donne le prix du procédé et énonce les maisons où l'on peu se procurer les appareils. — *Dtsch. Faerber Ztg.*, 1904, n° 15, 269-270; n° 16, 285-286. (*R. Schubert.*)

E.-S.-K., *Sur un procédé pour détacher*. L'aut. distingue les deux cas : d'étoffes claires et sombres. Celles-ci doivent être d'abord bien époussetées, soumises à la vapeur et ensuite, s'il est nécessaire, traitées par les produits chimiques, p. ex. ac. acét., ac. saccharique, AzH^3 et tous les liquides qui sont solubles dans le bzn, p. ex. $CHCl^3$, éth. acét., etc. Pour les étoffes claires, surtout les blanches et celles de soie, on doit se garder que la doublure ne déteigne pas sur l'étoffe extérieure et on doit travailler avec le plus grand soin. On peut employer comme produits chimiques en dehors de ceux énoncés ci-dessus le borax, HCl, H^2O^2, le dernier le plus rarement possible. — *Dtsch. Faerber Ztg.*, 1904, n° 3, 39. (*Schubert.*)

Alcool, Eau-de-Vie, Vin, Vinaigre, Levure, Bière.

O. Mohr, *Progrès réalisés dans l'industrie des fermentations pendant les trois dernières années*. Long mémoire bien documenté, résumant les derniers travaux parus sur les diastases et les ferments en général. — *Z. angew. Ch.*, 1904, **17**, 10-17 et 49-52; 1/1 et 8/1. (*L. François.*)

Henri Alliot et **Gilbert Gimel**, *De l'action des oxydants sur la pureté des fermentations industrielles*. L'emploi des oxydants dans les levains seulement est à préconiser pour lancer la fermentation : il y a action bactéricide, accélération de la multiplication des cellules et éventuellement disparition de SO^2 contenu dans les moûts à l'état libre ou de $KHSO^4.H^2O^2$ tient la tête au point de vue bactéricide, mais pratiquement c'est à $Ca(ClO)^2$ ou MnO^2 que le choix doit s'arrêter. — *C. r.*, 1904, **138**, 911-913; [11/4*]. (*A. Granger.*)

Th. Bokorny, *Sur la formation d'éthers de fruits pendant la fermentation alcoolique*. Sous le nom d'éthers de fruits, l'aut. considère les combinaisons d'ac. gras et d'alcools à odeur aromatique ainsi que les aldéhydes à odeur aromatique. La formation de ces éthers a lieu pendant la fermentation alcoolique et dépend de la présence d'un sucre fermentescible. L'odeur aromatique de fruits se manifeste dès le début de la fermentation, et non pas, comme l'admet BREFELD, seulement lorsque les cellules sont mourantes. L'aut. considère les éthers de fruits comme un prod. secondaire de la fermentation alcoolique, aussi constant que l'ac. succinique et la glycérine. Les quantités en sont très variables. — *Ch. Ztg.*, 1904, **28**, 301-2; 23/3. (*Willenz.*)

G. Magnanini et **G.-A. Venturi**, *Autres recherches sur l'inversion du sucre dans les vins plâtrés*. Les aut. confirment leurs conclusions précédentes, et démontrent que les vins plâtrés ne

contiennent pas de sulfates acides et d'ac. sulfurique libre. — *Staz. sperim. agrarie*, 1904, 37, 200-209. Modena, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi*.)

P. Bucci, *Les vins de Cèrignola (prov. de Foggia)*. Suite et fin. Voyez *Rép.*, 1904, 4. — *Staz. sperim. agrarie*, 1904, 37, 29-52. (*Rossi*.)

E. Martin, *Détermination chimique du degré alcoolique des vins*. Basée sur la réduction des bichromates. — *Rev. intern. falsif.*, 1904, 17, 48-49; Mars-Avril. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

J. Sarthou, *Du rôle que joue le fer dans la casse des vins algériens*. L'aut. montre que l'emploi d'appareils en fer, fonte, fer-blanc, pendant la vendange, introduit dans les vins une quantité de fer trop élevée par rapport à leur acidité et par suite détermine la casse de ces vins. L'addition d'un peu d'ac. tartrique, en augmentant l'acidité, permet de remédier à cet inconvénient.

Dans le cas des vignes plantées en terrains ferrugineux, dont les vins contiennent normalement du fer, l'aut. indique de vendanger avant la maturité complète, de sacrifier en somme un peu du titre alcoolique à l'acidité. — *Bl. Soc. Pharm.* (Bordeaux), 1904, 75-78; [1/3]. (*H. Leroux*.)

C. Bleisch, *L'acide carbonique dans la malterie*. Art. déjà paru au *Z. ges. Brauwesen*, 1904, 17, 30 et 45. — *A. brasserie*, 1904, 7, 196-201; 10/5. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

K.-J. Somló et **A. von Laszloffy**, *Action du formaldéhyde sur le pouvoir diastatique du malt*. Il résulte des essais des aut. que non seulement le formaldéhyde n'affaiblit pas le pouvoir diastasique du malt, mais que le malt traité par le formaldéhyde a un pouvoir saccharifiant beaucoup plus grand que le malt n'ayant pas subi l'action de cet agent. Un séjour de deux heures du malt dans une solution à 2 °/₀ de formaldéhyde du commerce suffit pour obtenir une fermentation pure. Les aut. estiment que ces propriétés du formaldéhyde ouvrent une voie nouvelle pour son action sur les enzymes. — *Oest. Ch. Ztg.*, 1904, 7, 126-28; 15/3. (*Willenz*.)

60

R. Thyssen, *Colorants et coloration de la bière*. Art. paru au *Bl. de l'Assoc. des anc. élèves de l'Ec. de brass. de Louvain*. — *A. brasserie*, 1904, 7, 205-211; 10/5. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

H. Van Laer, *Sur quelques boissons fermentées africaines*. Etude du Malafou, du Pundo et du Masanga, prép. au moyen de sève de palme, de sorgho et de millet, et de cannes à sucre. Ces boissons sont obt. par ferm. spont. — *A. brasserie*, 1904, 7, 241-244; 10/6. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

Huiles essentielles, matières odorantes naturelles et artificielles.

F. Rochussen, *Progrès réalisés dans le domaine des terpènes et des huiles éthérées*. Exposé très complet des travaux réalisés dans ces dernières années dans le domaine des parfums, et comprenant aussi bien les recherches de Charabot, Hebert, Laloue et Hesse, sur la formation des huiles éthérées dans les fleurs, les différentes méthodes d'extraction, et les avantages obtenus par l'enfleurage, au moyen d'un corps gras, que les travaux de synthèse des différents parfums, ou des matières premières servant à les fabriquer. La question des terpènes est très largement traitée, surtout pour ceux qui ont une importance pratique considérable comme le caoutchouc et le camphre. La société américaine Electrochemical C°., à Ampère, serait arrivée à produire le camphre artificiellement, et en livrerait une tonne par jour; cependant en essayant d'appliquer les données du brevet allemand n° 134.553, on n'obtient aucun résultat. L'étude se termine par une description des méthodes de dosage des huiles essentielles, et un exposé de leur emploi dans la fabrication des articles de parfumerie, des liqueurs, des savons et des produits pharmaceutiques. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 140-146, et 164-169; 29/1 et 5/2. (*L. François*.)

P. Jeancard et **C. Satie**, *Note sur deux nouvelles essences algériennes*. L'essence de Gouft est d'un jaune clair. Distillée sur Na^2SO^4, elle donne une portion importante passant de 160 à 165°, qui donne une légère coloration avec la soude, ce qui semble indiquer la présence de composés oxygénés. Par oxydation au moyen de $KMnO^4$ en solut. alcaline, l'odeur du pinène est très prononcée. La portion passant après 170° traitée par l'anhydride phtalique donne un alcool primaire ayant l'odeur du géraniol. L'essence de Scheih contient de l'éther diméthylique du pyrogallol, du thuyol et de la thuyone. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 478-480; 20/4. (*A. Granger*.)

H.-E. Burgess, *Note sur la composition de l'huile distillée de citron et sur un nouveau sesquiterpène*. Le l-terpinéol forme une proportion forte des composants oxygénés de l'huile; les aut. ont extrait un nouveau sesquiterpène qu'ils ont appelé *limène*. — *Proc.*, 1904, 20, 62; 31/3. (*Ed. Salles*.)

F.-B. Power et **F.-H. Lees**, *Constituants de l'huile essentielle du laurier californien*. Cette huile contient pour cent : cinéol 20, éther méthylique d'eugénol 10, pinène 6, eugénol 1, 7, *umbellulone* 60, avec un peu de safrol. L'*umbellulone* est une nouvelle cétone $C^{10}H^{14}O$ que les aut. ont extraite de cette huile. — *Proc.*, 1904, 20, 83; 30/4 et *Soc.*, 1904, 85, 629-639; Mai. Londres, Wellcome Chemical Research Lab. (*Ed. Salles*.)

V. Pavesi, *Recherches préliminaires sur les huiles essentielles de l'Amorpha fruticosa*. L'aut. a extrait l'huile essentielle des feuilles et des fruits d'*Amorpha fruticosa* par distillat. en courant de vapeur. Le rendement a été 0,5—0,8 °/₀₀ pour les feuilles, 1,5—3,5 °/₀₀ pour les fruits. L'huile des feuilles a un indice de réfraction = 1,50063; celle des fruits = 1,50036, une densité = 0,9057, et bout

presque complètement entre 250 et 270°. L'une et l'autre sont des liquides limpides, neutres, et sont composés principalement par des hydrocarbures terpéniques. — *Annuario della Soc. chim. di Milano* **1904, 11**, 23-27. Pavie, Inst. d'hygiène de l'Univ. (*Rossi.*)

P.-G. Goloubef, *Sur l'essence de pin blanc de Sibérie.* L'aut. avait séparé autrefois de l'essence de pin blanc de Sibérie un corps crist. dont la comp. était restée inconnue. Dans l'éther de pétrole, ce corps forme des crist. rhombiques de 3cm. de long; F. 29°; sa comp. est $C^{12}H^{20}O^2$; ses réact. montrent que c'est un éther acétique du bornéol $C^2H^3OOC^{10}H^{17}$. — Ж., **1903, 35**, 1005. (*Corvisy.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

R. Sorge, *Détermination de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque dans les scories Thomas.* Des expériences de l'aut., il résulte que la nouvelle méthode, proposée par les chimistes des stations agronomiques allemandes, pour le dosage de P^2O^5 dans les scories, n'est pas plus exacte que l'ancienne. — La nouvelle méthode prescrit, après extraction par le citrate, de séparer SiO^2, par évapor. avec HCl, reprendre par l'eau, et ppter en présence de citrate. L'expérience démontre que le ppté obtenu contient encore q.q. milligr. de SiO^2, comme avec la méthode ordinaire. — Si les résultats obtenus sont un peu plus faibles, cela tient aux pertes, et non à une plus grande pureté du ppté. — *Z. angew. Ch.*, **1904, 17**, 393-397 ; 25/3. (*L. François.*)

N.-G. Blattner et **J. Brasseur**, *Sur une méthode simple pour le dosage de l'arsenic dans les acides sulfurique et chlorhydrique.* Les aut. ont appliqué au dosage de l'arsenic dans HCl et H^2SO^4 la méthode qualitative de Seybel et Wikander (*Ch. Ztg.*, 1902, 26, 50 ; *Rép.*, 1902.)

Dosage de l'As dans HCl. Dans un gobelet de 125cc., on introduit 50cc. d'ac. à analyser. Il est le plus avantageux que l'ac. ait une D. de 20-25 B. ; s'il n'en est pas ainsi, on l'amène à cette D. par addition de H^2SO^4 de 45 B. On ajoute ensuite, peu à peu et en agitant, 5cc. de sol. d'iodure de potassium à 5 %, on filtre au bout d'une minute sur ouate ou sur laine de verre, on lave le gobelet avec quelques c.c. de HCl conc. pur contenant 10 % de KI à 30 % qu'on verse également sur le filtre. On dissout le contenu de ce dernier dans l'eau en recevant la sol. obtenue dans un matras de 300cc.. Cette sol. aq., contenant l'arsenic sous forme d'ac. arsénieux, est sursaturée avec $NaHCO^3$, après quoi on ajoute un peu d'empois d'amidon et on titre à l'iode N/10.

Dosage de l'As dans H^2SO^4. On part le plus avantageusement d'ac. à 45° B. Le cas échéant, on l'y amène par dilution ou par addition d'ac. conc. pur, suivant qu'il est plus ou moins conc. On opère sur 25cc. qu'on additionne de 25cc. de HCl conc., pour neutraliser l'action du Pb et de Sn, et on continue comme plus haut. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 211 ; 2/3. (*Willenz.*)

S.-W. Parr, *La détermination du carbone total dans la houille et le sol.* La matière employée est le résidu de la détermin. du pouvoir calorifique au moyen de la bombe calorimétrique. La combustion y est effectuée par Na^2O^2, et il reste finalement du carbonate de soude mélangé à l'excès de Na^2O^2. Ce résidu est dissous dans un peu d'eau et bouilli pour décomp. le peroxyde et chasser O libre. Dans le résidu, on détermine volumétriquement CO^2. L'aut. a obt. de très bons résultats. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 3, 294-297 ; Mars. Univ. of Illinois. (*L.*)

T. Ewan, *Dosage des cyanates.* Le proc. décrit par l'aut. n'est pas rigoureusement exact, mais, il peut être employé dans un grand nombre de cas. Il est basé sur la décomp. de l'acide cyanique : $HCAzO + H^2O = AzH^3 + CO^2$. On opère la décomp. par HCl dans un app. dist. et on recueille CO^2 mis en liberté dans une solution de baryte ; le carbonate de baryum prod. permet d'en évaluer la quantité. Quant à l'ammoniaque, restée dans le ballon à décomp., on peut la chasser par dist. et la recueillir dans un ac. titré. De plus, l'ac. cyanique passe, en même temps que CO^2, dans la solution de baryte, où on peut le doser par titration, après élimination du $BaCO^3$ formé. — *J. Soc. Ch. Ind.*, **1904, 23**, 244-45 ; 15/3 [23/2*]. Section d'Ecosse. (*Willenz.*)

J.-A.-N. Friend, *Dosage du peroxyde d'hydrogène en présence du persulfate de potassium au moyen du permanganate de potasse.* L'aut. a remarqué, que dans ce cas, la proportion de permanganate requise subit les variations suivantes ; elle s'accroît avec la vitesse de titrage, elle varie en raison inverse de la conc. du persulfate et du vol. de la solut. titrée, elle augmente et atteint la quantité théorique quand la conc. de l'ac. sulfurique est augmentée. Il faut donc, pour que la mesure soit bonne, opérer rapid. avec un faible volume de sol. à titrer et que la conc. de l'ac. sulfurique soit forte. — *Proc.*, **1904, 20**, 65 ; 31/3 et *Soc.*, **1904, 85**, 597-602 ; Avril. Watford, Grammar school. (*Ed. Salles.*)

E.-M. East, *La détermination directe du potassium dans les cendres des plantes.* Les cendres sont préparées par incinération après addition de nitrate d'ammonium. 2 ou 3gr. sont chauffés avec q.q. gouttes d'HCl, et la sol. chaude pptée par $Ba(OH)^2$; on laisse digérer 1h., filtre chaud et lave avec de l'eau chaude. Le Ba est ppté à l'état de sulfate ; on laisse digérer 5h., filtre et lave. La sol. est réduite à 25cc. dans une capsule de Pt, on ajoute 1 ou 2 gouttes d'HCl et de l'ac. chloroplatinique. On procède comme dans la méthode de Lindo-Gladding, transfère le sel double sur un filtre, lave, sèche avec l'alcool et termine comme d'habitude. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 3, 297-300 ; Mars. Univ. of Illinois, Agric. experim. Station. (*L.*)

J. Hasenbäumer, *Procédé abrégé pour doser la potasse dans les sols, les cendres et les substances similaires.* L'extrait chlorhydrique de la subst. à analyser est évaporé à sec dans une capsule en porcelaine, le résidu est repris par l'eau et le liq. obtenu est transvasé dans une capsule en platine. On ajoute une petite quantité d'ammoniaque et du carbonate d'ammonium, évapore à sec et calcine

légèrement le résidu, jusqu'à expulsion des sels ammoniacaux et destruction des subst. organiques. Le résidu est traité pendant quelque temps par l'eau ch., après quoi on filtre, et dans le liq. filtré, préalablement acidifié par HCl, on ppte le potassium par l'ac. perchlorique ou par le chlorure platinique. Lorsqu'on a affaire à des prod. plus ou moins riches en ac. phosphorique, on ppte d'abord le filtrat acidifié du résidu calciné par $BaCl^2$ en léger excès. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 210-11 ; 2/3. Münster, Landwirthschaftliche Versuchsstation der Landwirthschaftskammer für die Provinz Westfalen. (*Willenz.*)

E. Riegler, *Méthode gazométrique pour le dosage du calcium, du baryum, du strontium et du potassium.* Le principe du dosage gazométrique du calcium repose sur les 2 réact. suivantes. 1. Les sels calciques sol. donnent avec l'ac. iodique de l'iodate de calcium [$Ca(IO^3)^2$], très peu sol. dans l'eau et insol. dans l'alcool dil. : $CaCl^2 + 2HIO^3 = Ca(IO^3)^2 + 2HCl$. 2. L'iodate de calcium, traité par une solution de sulfate d'hydrazine, donne naissance à un dégagement d'azote : $Ca(IO^3)^2 + 3\ Az^2H^4.H^2SO^4 = CaSO^4 + 2\ H^2SO^4 + 2\ HI + 6\ H^2O + 3\ Az^2$. Donc il y a mise en liberté de 1mgr. d'azote pour 0mgr.,664 CaO. Le principe du dosage gazométrique du baryum et du strontium repose sur les mêmes réact. que celui du calcium : 1mgr. Az = 1mgr.,821 BaO et 1mgr.,23 SrO.

Le principe du dosage gazométrique du potassium est basé sur les réact. suivantes :

1). $K^2PtCl^6 + 6\ HIO^3 = 2\ KH^2(IO^3)^3 + H^2PtCl^6$.

2). $2\ KH^2(IO^3)^3 + 9\ Az^2H^4.H^2SO^4 = K^2SO^4 + 8\ H^2SO^4 + 6\ HI + 18\ H^2O + 9\ Az^2$. 1mgr. Az = 1mgr.,922 K^2PtCl^6 = 0mgr.,3726 K^2O. Pour les détails du mode opératoire, consulter le mémoire original. — *Fr.*, **1904**, **43**, 205-12 ; Avril. (*Willenz.*)

Knight, *Précipitation de l'oxalate de Mg avec l'oxalate de Ca.* Le but du travail de l'aut. est de déterminer la qtté d'oxalate de Mg qui ppte avec l'oxalate de Ca en employant la méthode générale de pptation. Dans ttes les analyses données, il y a de l'oxalate de Mg ppté avec l'oxalate de Ca, et cette qtté varie depuis une qtté inappréciable jusqu'à une qtté considérable. Il est donc toujours nécessaire de dissoudre le ppté non lavé du mélange des deux dans HCl chaud, d'ajouter ensuite AzH^3 pour ppter Ca. Après abandon pendant un tps convenable, le Ca peut être filtré et le filtrat peut être ajouté à la solut. contenant la portion principale du Mg ou les deux peuvent être dosées séparément. — *Ch. N.*, **1904**, **89**, 146-147 ; 25/3. (*Laurent.*)

Ch. Coffignier, *Procédé de dosage du bleu de Prusse.* On attaque 2gr. du mél. renfermant du bleu de Prusse par 100cc. d'un mél. de HCl et alcool propylique ; quand tout le bleu est entré en solut., on amène à 200cc.. Si la charge est passée en solut. avec le bleu, on prend 100cc. que l'on ppte par H^2O, ce qui amène le bleu seul à se déposer. Quand la charge reste inattaquée, on filtre et recueille 100cc. que l'on ppte par H^2O. Le ppté de bleu après lavage avec H^2O et l'alcool est pesé sur filtre taré. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 391-396, 5/4. (*A. Granger.*)

H. Lüdert, *Détermination du manganèse par le procédé au persulfate.* L'aut. a modifié la méthode de KNORRE pour la détermination du Mn en présence de Fe, méthode qui consiste à dissoudre le métal dans SO^4H^2 en ajoutant AzO^3H, filtrer pour éliminer le carbone, neutraliser et ajouter du persulfate de K pour transformer le SO^4Mn en persulfate, décomposition de ce persulfate en peroxyde de Mn par ébull. de 1/2 heure, laisser refroidir, dissoudre le ppté dans l'eau oxygénée, et en déterminer l'excès par une titration au permanganate. LÜDERT simplifie la méthode en traitant directement le métal par AzO^3H ; tout se dissout et très rapid., on ajoute SO^4H^2 pour transformer en sulfate, et en même temps, sans neutraliser le persulfate de potassium, on termine l'opération comme dans l'ancienne méthode. On obtient ainsi très rapid. d'excellents résultats et la méthode est à recommander pour les labor. métallurgiques. Comme la sol. d'eau oxygénée s'altère très rapid., il faut la comparer tous les jours avec la liq. de permanganate. — *Z. angew. Ch.*, **1904**, **17**, 422-423 ; 18/3. (*L. François.*)

E. Riegler, *Méthode gazométrique et gravimétrique pour le dosage du cuivre.* Les solutions des sels de cuivre donnent avec l'ac. iodique de l'iodate de cuivre insol. dans l'alcool dil., et ce sel, mis en contact avec du sulfate d'hydrazine donne naissance à une mise en liberté d'azote. 1) $CuSO^4 + 2HIO^3 = Cu(IO^3)^2 + H^2SO^4$; 2) $Cu(IO^3)^2 + 3Az^2H^4.H^2SO^4 = CuSO^4 + 2H^2SO^4 + 2HI + 6H^2O + 3Az^2$. 1mgr. Az = 0mgr.,755 Cu.

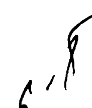
Le corps que l'ac. iodique ppte dans une solution cuprique a la comp. $Cu(IO^3)^2 + H^2O$, d'où 1 p. de cette comb. = 0gr.,1474 Cu métallique. On recueille le ppté d'iodate sur un filtre taré. — *Fr.*, **1904**, **43**, 212-14 ; Avril. (*Willenz.*)

C. Montanari, *Détermination du degré de pureté des sulfates de cuivre employés dans la viticulture.* L'aut. propose une modification de la méthode de M. ZECCHINI pour l'analyse des sulfates de cuivre commerciaux. — *Staz. sperim. agrarie*, **1904**, **37**, 227-230. Pise, Lab. de Chim. agr. de l'Univ. (*Rossi.*)

Th.-W. Richards et **S.-K. Singer**, *Note sur une méthode pour déterminer de petites quantités de mercure.* Cette méthode est de nature électrolytique. Elle consiste essentiellement à suspendre dans les sol. mercuriques (15cc.) une spirale de fil de cuivre d'environ 1,5mm. de diamètre. La surface métallique est soigneusement polie, et nettoyée avec un alcali, un acide et de l'eau. Au bout de qq. heures, Hg s'est déposé sur Cu ; on enlève la spirale, la lave avec de l'eau et de l'alcool et la sèche sur $CaCl^2$. On la pèse, puis on la porte doucement à l'incandescence dans un cour. d'H, après quoi on la pèse à nouveau. La différence des pesées indique la quantité de Hg. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 3, 300-302 ; Mars. Harvard Univ. (*L.*)

A.-J.-J. Vandevelde, *Dosage de l'étain dans le pain d'épices.* Destruction de la mat. par $HAzO^3$ et dosage de l'étain sous forme de SnO^2. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), 1904, 122-127; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Perkin et **Prebble**, *Dosage électrolytique de l'or.* L'objet des recherches décrites était d'arriver à une méthode électrolytique de détermination de l'Au, qui serait parfaitement exacte et en même tps plus rapide que la méthode au cyanure double, assez longue même en sol. chaude. Les solut. de thiosulfates de Na, cyanure, Na^2S, thiocyanate de K et thiocyanate d'Am furent essayées et les résultats comparés. Les premiers ne sont pas applicables; les autres sont très exacts. Le thiocyanate donne les meilleurs résultats et le sel d'Am convient mieux que celui de K. Avec des courants de o amp., 2 par dcm.², le dépôt de 0gr.,08 d'or exige 5 ou 6h.; avec o amp., 4, 1h.1/2 ou 2h. suffisent. La présence d'un peu de persulfate réduit le voltage nécessaire. Pour enlever le dépôt d'Au sur le cône, Cl ou Bi sont satisfaisants; mais l'eau régale attaquant sensiblement le Pt, les aut. recommandent une sol. de 2 % de CAzK, contenant un peu d'H^2O^2 ou de persulfate. Ils décrivent en outre un appareil permettant l'électrolyse des solut. chaudes. — *Electro-Chem. and Metallurg.*, 1904; Mars. (*Laurent.*)



B. Glasmann, *Sur une méthode iodométrique pour la détermination de l'urane dans les combinaisons de l'uranyle.* L'aut. a constaté que les sels d'uranyle réagissent avec un mél. d'iodure et d'iodate de potassium d'après l'équat. : $3VO^2(AzO^3)^2 + 5KI + KIO^3 + 3H^2O = 3VO^2(OH)^2 + 6KAzO^3 + 3I^2$. La réact. est quantitative à chaud, même en sol. diluée. On peut s'en servir pour doser iodométriquement l'urane dans les sels d'uranyle, même en présence d'ac. phosphorique et d'alcalino-terreux. — *B.*, 1904, 37, nº 1, 189-191; 23/1. [7/1]. Odessa. (*L.*)

E. Rimini, *Sur le dosage de l'hydrazine et de quelques-uns de ses dérivés.* Mémoire paru aux *Rendiconti della R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [II], 376-381. Voyez *Rép.*, 1904, 4. — *G.*, 1904, 34, [I], 224-230; 19/4: [14/11.03]. (*Rossi.*)

H.-E. Burgess, *Sur le dosage des aldéhydes et des cétones dans les huiles essentielles et les substances similaires.* De toutes les méthodes essayées par l'aut., la méthode au sulfite donne les meilleurs résultats, et on peut l'employer soit directement, soit après concentration préalable de l'huile essentielle. Dans le premier cas, on introduit 5cc. d'huile dans un ballon de 200cc. dont le col porte une graduation de 5cc. divisés en 1/10cc.; ce ballon est pourvu d'une tubulure latérale descendant jusqu'au fond du ballon et destinée à l'introduction de la subst., des réact. et de l'eau. La prise d'essai est additionnée d'une solution sat. de sulfite neutre de sodium et de 2 gttes de phénolphtaléine; on chauffe alors au b.-m. et on secoue fortement. On neutralise par l'ac. acét. à 10 %, de manière que la coloration rouge ne réapparaisse plus et on fait monter alors la portion non absorbée de l'huile dans le col gradué. — *Analyst.*, 1904, 29, 78-84. Mars. [2/12.03]. Londres. (*Willenz.*)

E. Pollacci, *Recherche de l'acide sulfocyanique dans la salive.* Réaction fondée sur la mise en liberté de mercure métallique sous forme de poudre grise lorsqu'on fait agir un sulfocyanate sur le calomel. Il suffit de triturer du calomel pur avec 10-12 gouttes de salive pour avoir la réaction. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 162; Mai. (*G. Reverdy.*)

C. Montanari, *Sur la recherche et le dosage colorimétrique de l'acide salicylique.* D'après les expériences de l'aut. la transformation de l'ac. salicylique en ac. picrique par l'action de l'acide nitrique est complète seulement lorsque l'on fait bouillir avec un excès d'ac. nitrique. Dans les conditions ordinaires des méthodes proposées il se forme aussi des dinitrophénols et des ac. nitrosalicyliques. — *G.*, 1904. 34, [I], 290-292; 19/4. *Staz. sperim. agrarie*, 1904, 34, 15-17. Pise. Labor. de chim. agr. de l'Univ. (*Rossi.*)

J. Milbauer et **V. Stanek**, *Sur la séparation quantitative des bases pyridiques d'avec l'ammoniaque et les amines aliphatiques.* On étend d'un égal v. d'eau 100-200cc. d'ammoniaque à essayer et on verse ce liq. dans H^2SO^4 dil., préalablement additionné de quelques gouttes de solution à 1 % de *Patent-Blau VN superfein.* On évapore jusqu'à siccité et on transvase le résidu dans un entonnoir séparateur, où on l'agite, pendant 10-15 min., avec une quantité suffisante de solution fraîchement prép. de bicarbonate de sodium et un égal v. d'éth. Après avoir éliminé la couche d'éth., on agite avec une nouvelle portion de ce solvant. On réunit les liq. éth. des bases pyridiques et on les filtre sur un filtre humecté d'éth., on ajoute au liq. filtré quelques gouttes de Patentblau et on agite fortement avec un excès de $H^2SO^4N/10$. On ajoute ensuite un excès de NaCl et on titre avec une lessive alcaline N/10, jusqu'à réapparition de la teinte bleue. Pour doser les bases pyridiques dans les sels ammoniacaux, on introduit 50-100gr. de subst. finement pulvérisée dans un entonnoir séparateur, on ajoute 25-30cc. d'eau, neutralise, s'il y a lieu, traite par une quantité suffisante de solution de bicarbonate et continue comme plus haut. Lorsqu'il s'agit de doser de très faibles quantités de pyridine dans les sels, on épuise une grande quantité de subst. par l'alcool, on chasse celui-ci par distil., on acidifie et continue comme décrit plus haut. Les aut. pensent que ce proc. pourra, peut-être, servir à la séparation d'autres bases organiques qui ne forment pas de carbonates d'avec celles qui en forment. — *Fr.*, 1904, 43, 215-22; Avril. Prague, Lab. der Böhmischen techn. Hochschule. (*Willenz.*)

P. Kley, *Contribution à l'analyse des alcaloïdes.* Proc. de différenciation des alcaloïdes basé sur leurs propriétés optiques. — *Fr.*, 1904, 43, 160-67; Mars. Delft, Mikrochem. Lab. (*Willenz.*)

C. Reichard, *Contributions à l'étude des réactions des alcaloïdes. Nouvelles réactions pour la recherche de la cocaïne.* Lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution conc. de nitroprussiate de sodium à une solution moyennement conc. d'un sel de cocaïne, il y a form. de cristaux rougeâtres,

qui se dissolvent à ch., mais réapparaissent à fr. Le nitrate d'urane donne naissance à un ppté jaune cristallin, difficilement sol. Ce ppté est probablement constitué par un sel double d'uranium et de cocaïne. Une solution d'ac. titanique dans H^2SO^4 conc., additionnée d'une trace d'hydrate de cocaïne solide, demeure incolore, mais en chauffant, le liq. devient peu à peu violet ou bleu, suivant les quantités de cocaïne en présence. Il paraît que la cocaïne exerce une action réductrice. Lorsqu'on broie du chlorhydrate de cocaïne solide avec de l'éthylsulfate de potassium et qu'on ajoute ensuite quelques gouttes d'H^2SO^4 conc., le mélange reste tel quel, mais en chauffant, on perçoit une odeur de menthe très prononcée et persistante. Chauffé avec les amines organiques et H^2SO^4 conc., le chlorhydrate de cocaïne prod. une coloration bleue (urée, chlorhydrate d'éthylène-diamine, mais point l'hydroxylamine). — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 299; 23/3. (*Willenz.*)

H. Snyder, *La détermination de la gliadine dans la fleur de froment au moyen du polariscope.* On sait que la gliadine a un pouv. rot. spécif. assez élevé : $[\alpha]_D$ — 92°; il était donc naturel de chercher à utiliser cette propriété pour la détermin. de ce corps dans les farines. Voici la méthode proposée par l'aut. : On pèse 15,97gr. de farine dans un ballon et l'on ajoute 100cc. d'alcool à 70 %. On agite modérément à des intervalles d'un demi-heure pendant 3h., puis on laisse reposer 12 à 18h. à 20°C. On filtre la sol. alcoolique et on polarise dans un tube de 220mm.. La lecture sur l'échelle du sucre, multipliée par 0,2, donne approximat. le % d'Az de la gliadine. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 3, 263-66; Mars. Minneapolis, Univ. of. Minnesota. (*L.*) 64

R.-A. Worstall, *Indice d'iode de l'essence de térébenthine.* L'indice d'iode (Hübl) de l'essence de térébenthine pure est de 375-390. L'absorption d'iode est complète au bout de 4-6h. : $C^{10}H^{16}$ absorbe H I, soit théoriquement 373 % I. L'indice d'iode des prod. ordinairement employés à l'adultération de l'essence de térébenthine est : essence de résine 185; huile de résine 97; kerosène 0; naphte 0; essence de térébenthine de bois raffinée 212; essence de térébenthine water white 328. Il sera donc facile de déceler la présence d'un de ces adultérants, même en minime quantité, par l'abaissement qu'éprouve l'indice d'iode. — *J. Soc. Ch. Ind.*, 1904, 23, 302-3; 31/3 [15/2*]. Section de New-York. (*Willenz.*)

Utz, *Essence de térébenthine et succédanés de l'essence de térébenthine.* Les rech. de l'aut. montrent qu'il est possible de distinguer, à l'aide de réact. colorées, l'essence de térébenthine pure de ses succédanés purs (distillats du pétrole). Mais il est bien difficile de déceler la présence de succédanés dans l'essence de térébenthine. — *R. Fett-Harz-Ind.*, 1904, 11, 67-69; Avril. Würtzbourg. (*Willenz.*)

L. Mathieu, *Nouveau procédé de dosage des aldéhydes dans les boissons.* Dosage par combinaison à l'ac. sulfureux; on opère en prés. d'ac. tartrique. — *Rev. intern. fals.*, 1904, 17, 43-45; Mars-Avril. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

V. André et **V. Wauters**, *Recherche de la saccharine dans la bière.* Extraction au moyen d'éth. en prés. de HCl, et identification par la saveur et la transf. en ac. salicylique; l'ac. formé est isolé par $CHCl^3$; précaution à prendre en prés. simultanée d'ac. salicyl., de maltol et de glycyrrhizine. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), 1904, 99-102; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Vandam, *Essai à l'acide sulfurique en vue de l'évaluation de la proportion d'alcools supérieurs dans les eaux-de-vie.* Le chlorhydrate de métaphénylène-diamine immobilise les prod. de tête qui donnent une coloration avec H^2SO^4; le traitement préalable par H^2SO^4 n'a pas d'action sur les alc. sup., qui restent intacts et sont donc intégralement dosés. Le benzène n'agit pas sur H^2SO^4 et n'intervient que comme stimulant de l'action de H^2SO^4 sur les alc. sup. Le proc. n'est plus applicable en cas de pres. d'essences, car les essences colorent fortement H^2SO^4 même à froid et elles ne sont pas écartées par la métaphénylène-diamine. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), 1904, 103-105; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Van Laer et **Jaugoux**, *Recherche des essences dans la bière.* Dist. dans un courant de vapeur, extraction par l'éth. pétr. dist. sous 40°, évapor. de l'éth. à l'air libre. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), 1904, 128-130; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Van Laer, *Essais de la méthode* Barbet *au permanganate et de la méthode* Gossard *à l'homéotrope.* Ces deux méth. ne prés. aucun intérêt au point de vue du dosage des alc. sup. dans les eaux-de-vie, dans l'appl. de la loi belge du 30 Déc. 1902. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), 1904, 130-137; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Van Laer, Graftiau et **Jaugoux**, *Dosage des alcools supérieurs par les méthodes de* Röse *et de* Savalle *modifiées.* Les aut. prop. l'emploi de la méth. Savalle en la modifiant comme suit : la coloration prod. par H^2SO^4 doit être comp. à celle formée par un alc. type de même degré et contenant 1 p. d'alc. isoamylique pour 1000 d'alc. éth., lorsque le degré est sup. à 90°, et 3 p. pour 1000 quand le degré est inf. à 90°, de manière à rentrer dans le cadre de la loi belge du 30 Déc. 1902. Les aut. prop. de fixer les colorations par des verres colorés types. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), 1904, 137-144; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Van Laer, Graftiau et **Jaugoux**, *Essai d'application de la méthode de* Savalle *au dosage des essences.* La méth. ne donne pas de résultats constants. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), 1904, 144-145; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Van Laer et **Jaugoux**, *Dosage des essences par extraction.* Les divers essais effectués ont montré que la quant. d'essence d'anis retrouvée est tj. inf. à la quant. mise en œuvre; les divers

90

proc. d'extraction s'équivalent comme exactitude. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), **1904**, 145-148; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A.-J.-J. Vandevelde, *Application de la méthode plasmolytique au dosage des essences dans les spiritueux*. Essais pratiqués en vue de doser les essences par la méth. biologique décrite par l'aut. dans ses mém. précédents. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), **1904**, 149-171; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Gabutti, *Sur la recherche de l'abrastol dans les vins*. On traite 100cc. de vin par quelques gouttes d'ammoniaque, on l'épuise par l'alcool amylique, on évapore le dissolvant, et on traite le résidu par une sol. concentrée d'ac. phosphorique et par une ou deux gouttes d'aldéhyde formique: on chauffe et on filtre. Si le vin contenait de l'abrastol, le liquide filtré présente une fluorescence verte. D'après l'aut. cette réaction peut déceler 0,1 °/₀₀ d'abrastol dans les vins. — *Stazioni sperim. agrarie*, **1904**, **37**, 234-236. Sienne, Lab. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

J. Winter et **E. Parmentier**, *La cryoscopie du lait* (fin). Applications prat. au point de vue de l'essai rapide et de l'hygiène. — *Rev. gén. du lait*, **1904**, **3**, 268-274; 30/3. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Henseval, *La cryoscopie du lait, d'après les travaux de* WINTER et PARMENTIER. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), **1904**, 115-117; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Ranwez, *Dosage indirect du beurre dans le lait*. Il résulte des essais de l'aut. que les résultats obtenus par la méthode indirecte de PIERRE (*A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 92) ne sont pas assez exacts pour permettre de remplacer par cette méthode les proc. rigoureux du dosage du beurre, tels que ceux de SOXLHET et de GERBER. Mais cette méthode n'est pas dépourvue de toute utilité: elle sera un moyen pratique de contrôler rapidement les analyses de lait. — *A. Pharm.* (Louvain), **1904**, **10**, 147-48; Avril. (*Willenz.*)

Vandam, *Dosage des acides solubles dans le beurre*. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), **1904**, 92-97; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Vandam, *Dosage de l'eau dans le beurre*. L'aut. préconise le proc. WAUTERS, consistant à chauffer à feu nu une quant. de 50 à 100gr. de beurre, pesé à 0,01gr. près. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), **1904**, 97-98; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Mainsbrecq, **Dewalque** et **Moens**, *Recherche et dosage de la fécule de pomme de terre dans le beurre et la margarine*. 200gr. sont mis à fondre vers 50°, et on mêle à 200cc. d'eau à 45°; puis on ajoute 200cc. d'éther et recueille les eaux féculées auxquelles on aj. KI+I; on récolte sur un filtre taré, lave avec une sol. de $NaHSO^3$, puis avec eau, alc., éth. et sèche à 50°, enfin à 100°. On augm. le résultat de 15 °/₀ représentant l'eau de la fécule ord. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), **1904**, 117-121; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Quartaroli, *Nouvelle méthode pour l'essai des beurres naturels et artificiels*. Les beurres sont un peu sol. dans l'ac. acétique glacial. Le point de solidification de celui-ci subit un abaissement qui est en relation avec la solubilité et avec le poids moléculaire moyen des glycérides du beurre. La méthode de l'aut. se fonde sur ce principe; il a trouvé que l'abaissement donné par les beurres naturels est supérieur à 0,50, tandis que la margarine donne des abaissements de 0,20 environ, et avec les mélanges on obtient des abaissements compris dans ces limites. — *Staz. sperim. agrarie*, **1904**, **37**, 18-23. (*Rossi.*)

Vérification de la réaction de l'huile de sésame. Diverses constatations relatives à la sensibilité de la réaction avec l'HCl furfurolé, par les inspecteurs du service. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), **1904**, 90-91; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Hoton, *Température critique de dissolution dans l'acide acétique*. Les essais de l'aut. dém. que, lorsque l'analyse a dém. l'abs. de beurre de coco, on peut affirmer la pureté du beurre quand la t. crit. de dissol. dans l'ac. acét. est de 3 ou 4° sous la t. crit. de dissol. dans l'alc.—*Bl. surveillance* (Bruxelles), **1904**, 91-92; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Crispo, *Dosage de l'amidon dans les produits de la charcuterie*. Extraction par l'eau, traitement par la potasse et polarisation. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), **1904**, 105-107; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

O. Lührs, *Dosage du sable dans les matières alimentaires pour bétail du commerce*. Dans un ballon de KJELDAHL assez grand, on décomp. 5gr. de subst. par 50cc. d'ac. sulfurique conc. (D=1,84), on ajoute un agent oxydant et on chauffe jusqu'à clarification. On laisse refroidir un peu, on reprend par l'eau et on transvase dans un gobelet. Le sable se dépose rapidement, et, après l'avoir lavé plusieurs fois par décantation, on le recueille dans un creuset de platine lavé, on le dessèche, calcine et pèse. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 357; 13/4. (*Willenz.*)

Rudolf Mayer, *Dosage du sable dans les matières alimentaires pour bétail du commerce*. Le proc. recommandé par LÜHRS (art. préc.) semble être trop long. L'aut. en décrit un autre, tout aussi bon et beaucoup plus rapide. On traite, dans un petit entonnoir séparateur à douille aussi courte que possible, 10gr. de subst. par 20-30cc. de chlf. Le sable se dépose rapidement. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 406; 27/4. (*Willenz.*)

Pontio, *Analyse commerciale du caoutchouc manufacturé.* Travail déjà paru dans la *R. G. C.*, 1904, 7, 13. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 46-52, 97-100, 133-137, 174-177, Février, Mars, Avril, Mai. (*G. Reverdy.*)

CHIMIE AGRICOLE

A. Grégoire, *Recherches sur la valeur fertilisante des superphosphates séchés.* Les modifications physiques subies par le superphosphate séché n'ont montré aucune influence sur la valeur fertilisante de ce produit ; la déshydratation partielle du superphosphate par dessiccation à 165° C augm. l'activité de l'ac. phosphorique ; le mélange des sels calciques sol. prod. par la dessiccation du phosphate monocalcique à 165° C jusqu'à perte de 2 mol. d'eau agit mieux que le phosphate monocalcique crist. ; le métaphosphate de Ca prod. par la déshydratation du phosphate monocalcique est sans valeur fertilisante ; le pyrophosphate calcique prod. par déshydratation complète du phosphate bicalcique est sans valeur fertilisante. Les comb. phosphatées actives agissent moins énergiquement quand elles sont engagées dans le superphosphate qu'à l'état isolé ; on obtient le maximum d'action du superphosphate en brisant la gangue ou en la pulvérisant, car cette gangue emprisonne les sels phosphatés et les protège contre l'action dissolvante. — *Bl. agriculture* (Bruxelles), 1904, 20, 185-201. Inst. chim. et bact. de l'Etat à Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*) 64

A. Grégoire, *Contribution à l'étude des scories de déphosphoration.* L'insoluble dans le citrate fluoré des scories examinées n'est pas moins actif que la scorie totale ; l'ac. phosphorique de l'insol. dans l'ac. citrique à 2 % Wagner est moins assimilable que l'ac. de la scorie totale, c.-à-d. que l'ac. phosphorique sol. — *Bl. agriculture* (Bruxelles), 1904, 20, 202-209. Inst. chim. et bact. de l'Etat à Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Stalstrom, *Contribution à l'étude de l'action de substances organiques stériles et en fermentation sur la solubilité de l'acide phosphorique du phosphate tricalcique.* Des subst. org. stériles ne sont pas en état de diss. le phosphate tricalcique, mais cette propriété est liée à l'activité des microorganismes. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, 2e abt., 1904, 11, 724-732 ; 16/4. Hyg. Inst. Alex. Univ. zu Helsingfors. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G. Ongaro, *Sur la composition chimique des incrustations des appareils de concentration* Roberts. Dans ces appareils, qui servent à la préparation du tabac, il se forme des incrustations, dont l'analyse a démontré qu'elles peuvent être employées comme engrais. — *Staz. sperim. agrarie*, 1904, 37, 231-233. Padoue, Lab. de chim. agr. (*Rossi.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

A. Nilson, *La germination de l'orge.* L'aut., sans nier que les enzymes ne soient indispensables à la germination de l'orge, prétend qu'elles ne sont pas la cause première de la croissance et qu'un autre agent met en mouvement l'énergie emmagasinée dans l'orge par la plante-mère sous forme d'albumine insol. et d'amidon. Cet agent ne serait autre que la bactérie productrice d'ac. lactique, qui est toujours présente dans les grains d'orge dans les cond. normales. L'aut. le prouve en montrant que la destruction de cette bactérie empêche la germination, même si les enzymes restent intactes.

A côté de cette bactérie s'en trouve une autre, produisant de l'ammoniaque, qui neutralise l'ac. lactique. Si cette seconde vient à prédominer, en rendant la graine alcaline, la germination est empêchée. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 3, 289-94; Mars. Chicago, Wahl-Henius Institute of Ferment. (*L.*)

R. Kayser, *Le poivre renferme-t-il un alcaloïde volatil?* Johnstone (*Ch. N.*, 1888, 58, 2357), avait trouvé dans le poivre un alcaloïde volatil, au sel platinique duquel il avait assigné la form. $2(C^8H^{11}Az.HCl)PtCl^4$; il avait cru avoir prouvé la présence de pipéridine dans le poivre. Or, il résulte des rech. de l'aut. que le poivre est entièrement exempt d'alcaloïde volatil. Il est possible que l'alcaloïde trouvé par Johnstone et considéré par lui comme pipéridine existe réellement dans certaines récoltes. — *Z. öffentl. Ch.*, 1904, 10, 137-38; 30/4 [24/4]. Nürnberg. (*Willenz.*)

Eug. Charabot et **Alex. Hébert**, *Formation des composés terpéniques dans les organes chlorophylliens.* Mém. analogue paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 402-409 ; 5/4. (*A. Granger.*)

H. Struve, *La choline dans les tissus végétaux et animaux.* Voici le résultat des recherches de l'aut. : 1° Partout où la nature cellulaire d'un tissu organique peut être prouvée, le protoplasma contient de la choline, et celle-ci sous 3 formes de combinaisons : *a*) combin. sol. dans l'éther (lécithine); *b*) combin. sol. dans l'eau ; *c*) combin. avec les protéides ; 2° Quelque résistante que soit la choline vis-à-vis de diverses réactions chimiques, elle est facil. décomp. dans les processus de multiplication des micro-organismes ; 3° Certaines maladies se caractérisent par de fortes altérations des cellules, et, par suite, par de fortes éliminations de choline, phénomène qui pourra être utilisé au diagnostic ; 4° Un organisme animal à l'état normal n'élimine pas de choline ; 5° Pour la formation de la choline ou de la lécithine, la présence de phosphore ou d'ac. phosphorique n'est pas indispensable. L'ac. phosphorique peut être remplacé par l'ac. borique. — *A.*, 1904, 330, nos 2-3, 374-79 ; 8/1. Tiflis. (*L.*)

A. Mouneyrat, *Y a-t-il de la glycérine libre dans le sang normal?* L'aut. discute les résultats de M. Nicloux ; il conclut en disant que la question de savoir s'il y a ou s'il n'y a pas de glycérine dans le sang normal est encore à l'état de problème. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 409-416 ; 5/4. (*A. Granger.*)

78

Ch. Porcher, *Sur l'origine du lactose. Recherches urologiques dans l'affection dénommée « fièvre vitulaire » chez la vache.* Le lactose est un sucre élaboré par la mamelle, il résulte de la transformation du glucose par le courant sanguin. Pour suffire à la formation du glucose il est vraisemblable que c'est le foie qui déverse l'excès de glucose nécessaire. Une fois la lactation établie, le lactose résulte de la superposition de deux phénomènes : surproduction de glucose et transformation de celui-ci en sucre de lait. Quand le glucose est déversé en excès dans la circulation avant que l'aptitude à le transformer soit développée dans le tissu mammaire, il sera éliminé tel par le rein. C'est le cas dans la glucosurie *ante partum*. Si le fonctionnement d'une mamelle active vient à fléchir, la glande se trouvera dans l'impossibilité de transformer tout le glucose qui traverserait son parenchyme. Certaines observations de la fièvre vitulaire sont la justification de cette proposition. — *C. r.*, 1904, 138, 924-926 ; [11/4*]. (*A. Granger.*)

Jean Chenu et **Albert Morel**, *Recherches chimiques sur l'appareil thyroïdien.* L'analyse chimique permet de différencier le corps thyroïde des parathyroïdes externes ; celle-ci renferment moins de I. Les fonctions des parathyroïdes doivent mettre en jeu autre chose que de l'iodothyrine. — *C. r.*, 1904, 138, 1004-1007 ; [18/4*]. (*A. Granger.*)

E. Zunz, *Sur la décomposition et la résorption des substances alimentaires dans l'estomac.* Art. bibliographique. — *Biochemisches C. B.*, 1904, 2, 297-302 ; Fév. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Zunz, *Sur la décomposition et la résorption des substances alimentaires.* Art. bibliographique. (Suite et fin.) — *Biochemisches C. B.*, 1904, 2, 349-356 ; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

K. Glaessner, *La pepsine et la digestion pepsique.* Art. bibliographique. — *Biochemisches C. B.*, 1904, 2, 177-185 ; Janv. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F.-H. Mc. Crudden, *La façon dont se comporte l'acide urique dans l'urine et l'effet des alcalis sur la solubilité de l'acide urique dans l'urine.* Par l'addition d'un alcali à l'urine normale, on peut augmenter la solubilité de l'ac. urique dans celle-ci à la t. du corps, et par l'addition de quant. consid. d'alcalis à une urine dont l'ac. urique ppte quand elle est encore chaude, on peut espérer augmenter son pouvoir dissolvant vis-à-vis de l'ac. urique à la t. du corps. Comme c'est en face de ce dernier cas qu'on se trouve dans la thérapeutique des calculs d'ac. urique et de la gravelle, on doit, pour obt. les meilleurs résultats, donner autant d'alcali qu'il est possible sans rendre l'urine alcaline. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 3, 280-89 ; Mars. Boston, Massachusetts general Hospital, Chem. Lab. (*L.*)

Gengou, *Agglutination et hémolyse des globules sanguins par des précipités chimiques.* Les pptés de $BaSO^4$, $BaCO^3$, CaC^2O^4, CaF^2 agglutinent et hémolysent les globules lavés de lapin, bœuf et poule. CaF^2 agglutine également les stromas des globules dissous par H^2O dist. Le sérum de lapin, cheval, chien, agglutine très bien CaF^2, mais il émulsionne $CaSO^4$. Le sérum protège les globules contre l'action agglutinante et hémolytique de CaF^2 et $BaSO^4$. En traitant une petite quantité de sérum par des doses répétées de CaF^2 ou $BaSO^4$ on lui enlève toutes ces propriétés. — *C. r.*, 1904, 138, 926-928 ; [11/4*]. (*A. Granger.*)

H. Vincent, *Recherche du sang humain.* Basée sur la méth. de l'agglutination. — *Rev. intern. falsif.*, 1904, 17, 50-52 ; Mars-Avril. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Fritz Lesser, *Contribution à l'étude de l'iodisme et sa préservation.* L'iodipine, produit iodé d'addition de corps gras, ne produit pas les accidents de l'iodisme quand on l'emploie en injections sous-cutanées. C'est un moyen de faire une cure iodée extraordinairement douce. — *Deutsche medicinische Wochenschrift* 1903, n° 46. (*A. Granger.*)

S. Ajello, *Examen critique des hypnotiques et expériences sur le véronal.* Le *choral* est le plus répandu des hypnotiques ; il s'emploie dans tous les cas d'insomnie. Son action est rapide, sans excitation préliminaire, et il conserve son activité aussi pendant un usage prolongé, mais à la longue il provoque le chloralisme chronique, accompagné de malaises généraux ; affaiblissements, hyperesthésie, érosions cutanées, inflammation des muqueuses, désordres intestinaux, crampes, difficultés de respiration, etc. La *chloralamide* présente des avantages sur le chloral mais son action est moins prompte. L'*ural* a une action irrégulière ; le *somnal* est un médicament mal défini que l'on ne peut adopter à cause de son excitation génitale ; l'*hypnal* a une action légère comme un analgésique : la *chloralose* n'est pas un hypnotique sûr. Les corps comme le *chlorétone*, l'*uréthane*, le *méthylal*, l'*hypnone*, l'*hydrate d'amylène*, le *dormiol*, le *sulfone* ne sont pas exempts d'inconvénients. Le *véronal* $(C^2H^5)^2C.(COAzH)^2CO$ est une poudre blanche, sol. un peu dans H^2O froide plus à chaud, inodore et insipide. Il forme des sels alcalins facilement sol. et absorbables par l'intestin. On le prend à la dose de 0,25 à 1gr. Son action hypnotique est précieuse. Le sommeil est profond et tranquille. L'appareil respiratoire et la circulation ne sont pas affectés. La pression diminue seulement un peu et les cardiaques peuvent prendre ce médicament sans crainte. — *Gazetta medica Siciliana*, 1903, n° 20. (*A. Granger.*)



Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.



RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

J. Rutten, *Description d'un appareil permettant de régler la pression au cours de la distillation sous pression réduite.* — *Chemisch Weekblad*, **1904**, **1**, 635-638; 16/7. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE.

F.-A.-H. Schreinemakers, *Sur les réactions qui s'accomplissent en plusieurs phases* (2e *communication*). Après avoir étudié le cas dans lequel la réaction est complète, avec des const. de vitesse K_1 et K_2, l'aut. discute le cas des réact. qui peuvent se prod. en sens inverse avec des const. K'_1 et K'_2; le cas des ac. bibasiques dont les deux carboxyles ont les mêmes valeurs réactionnelles que l'on peut éthérifier et puis saponifier sert de base aux calculs. — *Chemisch Weekblad*, **1904**, **1**, 621-628; 9/7, [Mai]. Leiden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Quartaroli, *Sur la vitesse de réaction en solution aqueuse près du maximum de densité.* L'aut. a fait des expériences de saponification des acétates d'éthyle et de méthyle par la soude, en sol. pure ou additionnée d'alcool éthylique ou méthylique. Il parvient à la conclusion que les formules ordinaires ne sont pas applicables aux sol. aq. entre 0° et 10°; elles sont, au contraire, applicables aux sol. additionnées d'alcool méthylique ou éthylique en quantité supérieure à 10 %. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 505-516; 24/6. Pise, Lab. de chim. agr. de l'Univ. (*Rossi.*)

Guinchant et **Chrétien**, *Etude cryoscopique des dissolutions dans le sulfure d'antimoine.* M. Pélabon a déclaré dans ses recherches antérieures ne pas avoir obtenu de dissolution de Sb dans Sb^2S^3 répondant à la composition du sulfure SbS de Faraday. Les aut. ont étudié ces dissolutions par la cryoscopie à t. élevée relativement. En admettant que le corps dissous dans Sb^2S^3 est bien Sb, les résultats expérimentaux montrent que cet élément est à l'état monoatomique. Le nombre trouvé correspond au poids mol. de Sb^2S^3. La cryoscopie ne permet pas pourtant une conclusion formelle. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1269-1272; [24/5*]. (*A. Granger.*)

Eug. Charabot et **J. Rocherolles**, *Recherches expérimentales sur la distillation.* Mém. analogue paru aux *C.r.*; *Rép.*, **1904**, **4**, 239. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 533-544; 5/5. (*A. Granger.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

L. Francesconi et **N. Sciacca**, *La réaction entre le bioxyde d'azote et l'oxygène à des températures très basses.* En employant pour le refroidissement l'air liquide, les aut. ont trouvé que la réaction entre l'AzO et l'oxygène liquides, ou entre l'AzO solide ou liquide et l'oxygène gazeux, ou bien entre l'AzO gazeux et l'oxygène liquide, donne toujours lieu à la formation de l'anhydride nitreux Az^2O^3, même avec un excès d'oxygène. Dans la réaction entre AzO et l'oxygène gazeux, il se forme aussi l'anhydride nitreux lorsque la t. est inférieure à 110°: seulement au-dessus de 100° l'anhydride nitreux se combine avec l'oxygène en donnant l'hypoazotide. Celle-ci, à son tour, réagit avec l'AzO avec formation d'anhydride nitreux au-dessus de — 150°.

Enfin l'anhydride nitreux est stable, à la pression ordinaire, jusqu'à — 21°. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 447-457; 24/6. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Alfred Stock et **Oscar Guttmann**, *Sur la décomposition de l'hydrure d'antimoine* (Voyez aussi *B.*, **37**, 1361). Les aut. n'ont pas tiré parti des nombres qu'ils avaient indiqués parce qu'ils tenaient à contrôler encore les résultats primitivement obtenus. La théorie de l'autocatalyse d'Ostwald, citée par Bodenstein, ne semble pas applicable au cas de SbH^3; la vitesse de la réaction n'est pas proportionnelle à la quantité du catalyseur. La constance de K est loin d'être absolue et la valeur de m (quantité de Sb présente au début de l'essai) est fort douteuse dans plusieurs cas. D'un autre côté, les aut. trouvent que l'importance à attacher au coefficient de temp. n'est pas aussi grande que semble l'admettre Bodenstein, puisque chez PH^3 et AsH^3 elle est très petite. — *B.*, **1904**, **37**, 1957-1960; [9/5]. I. Chem. Univ. Lab. Berlin. (*G. Laloue.*)

H. Moissan et **F. Siemens**, *Etude de la solubilité du silicium dans l'argent. Sur une variété de silicium cristallisé soluble dans l'acide fluorhydrique.* Ag fondu dissout beaucoup plus de Si que Pb et Zn; son action dissolvante se manifeste dès son point de fusion. Une partie du Si entré en sol. se sépare crist. avant la solidification du métal. En cet état, Si est sol. dans HF. A 1470°, la solubilité peut atteindre 41,46. Alors que cette solubilité croît avec la t., la teneur en Si sol. dans HF décroît à mesure que la teneur en Si augmente. Les cristaux de cette nouvelle variété de Si se présentent en lamelles minces, jaunes et transparentes. En résumé, le Si dissous dans Ag renferme une certaine quantité d'une variété allotropique de Si sol. dans HF. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1299-1903; [30/5*]. Paris, Lab. de Chim. générale. Fac. des Sc. (*A. Granger.*)

Berthelot, *Effets chimiques de la lumière; action de l'acide chlorhydrique sur le platine et l'or.* L'inaltérabilité de Au et Pt par HCl cesse lorsqu'on opère en présence de la lumière, à la t. ordinaire, surtout en ajoutant une trace d'un sel peroxydable à l'air, tel que le $MnCl^2$. Ces réact. n'ont pas lieu dans une obscurité complète. La lumière provoque une fixation de O libre qui déplace Cl dans HCl. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1297-1299; [30/5*]. (*A. Granger.*)

E. Paterno et **A. Mazzucchelli**, *Les propriétés colloïdales du fluorure de calcium.* Mémoire paru aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], **12**, [11], 420-428 et 520-528 (*Rép.*, **1904**, **4**, 148-149). — *G.*, **1904**, **34**, [1], 389-409; 24/6. (*Rossi.*)

Otto Hauser, *Sur le sulfate basique de zircone* (*Communication préliminaire*). On ne connaissait pas encore des comb. permettant de purifier la zircone sans trop de difficultés. Les indicat. sur les sulfates basiques étaient vagues; l'aut. a fait une étude systématique de ces sels. A 40° le sulfate anhydre de zircone est très sol. en se transf. en $Zr(SO^4)^2.4H^2O$. On trouve que 100 p. de solut. renferment 59,3 p. de cet hydrate. En étendant d'eau ces solut. d'hydrate, elles subissent peu à peu une décomposit. hydrolytique et laissent déposer un sulfate basique de composit.: $4ZrO^2.3SO^3.14H^2O$: ce sel ne se forme qu'au bout de 30h., quelquefois même plus lentement; lorsqu'on opère à une temp. $>$ 50°, il ne se forme pas du tout. — *B.*, **1904**, **37**, 2024-2026; [5/5]. Anorg. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule. Charlottenburg. (*G. Laloue.*)

H.-W. Wondstra, *Quelques mots sur l'argent colloïdal.* L'aut. ét. et compare les méth. de prép. d'après Carey Lea et Bange, Muthmann et Bredig. L'aut. conclut que la méth. Bredig donne les solut. les plus stables. — *Chemisch Weekblad*, **1904**, **1**, 603-609; 2/7, [Mai]. Leiden, Lab. chim. inorg. Univ. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Chimie minéralogique et géologique.

A. Ditte, *Sur la formation dans la nature des minerais de vanadium.* La formation des minerais vanadifères a pu avoir lieu, ceux à base de Pb particulièrement, en considérant l'action des eaux naturelles, chaudes ou froides et sous une pression plus ou moins grande, qui, circulant dans les profondeurs du sol, y prennent du V en agissant sur les diverses roches de l'écorce terrestre et se chargent de V^2O^5 ou de vanadates. Ceux-ci, au contact des principaux minerais de Pb, les ont transformés partiellement en vanadate de Pb, qui constitue les différents minéraux dans lesquels le V, disséminé d'abord dans les roches, est venu se concentrer. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1303-1308; [30/5*]. Paris, Lab. chim. min., Fac. des Sc. (*A. Granger.*)

Hydrologie, Etude des eaux.

F. Garelli et **G. Gorni**, *Analyse chimique de l'eau bromo-iodurée de Castel San Pietro* (Emilie). — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 233-239; Avril. Ferrara, Lab. de chimie gén. de l'Univ. libre. (*Rossi.*)

J. König, *L'état actuel des moyens d'appréciation des eaux potables et résiduaires, basée sur l'analyse chimique.* — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, **8**, 64-77; 1/7. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

R. Emmerich, *Sur l'appréciation de l'eau au point de vue bactériologique.* — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, **8**, 77-86; 1/7. Munich. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Bömer, *Sur un cas intéressant de pollution de source.* Eau souillée par des eaux résiduaires, contenant Ba et Sr, $FeSO^4$ et H^2SO^4. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, **8**, 87-91, 1/7. Münster i. W. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE ORGANIQUE.

Chimie organique théorique.

W. Tschleinzew, *Sur l'analogie entre les combinaisons de l'O organique et les combinaisons azotées.* L'aut. étudie comparativement les résultats de l'action des comp. organomagnésiens de Grignard du type RMgX d'une part sur les comb. oxygénées, d'autre part sur les comb. azotées correspondantes. De cette comparaison il ressortit la constatation d'une analogie qui amena l'aut. à remplacer dans la réaction de Grignard l'éther par la comb. azotée corresp., soit une amine tertiaire. Lorsqu'à un mélange de 2 mol. d'amine, d'une mol. d'iodure d'éthyle et d'un at. Mg, on ajoute un

petit cristal d'iode, il se prod. une assez notable élévat. de temp. et l'on obtient une masse homogène épaisse. Pour caractériser ce prod. on a étudié sa façon de se comporter vis-à-vis des aldéhydes (benzaldéhyde) et vis-à-vis de cétones (acétophénone). Avec les ald. il se forme de l'*éthylphénylcarbinol* (rend. de 62 %); avec les cétones, du *méthylphénylcarbinol* (rend. 50 ou 60 %). Lorsqu'on augmente la proportion d'amine, la réaction entre Mg et la comb. halogénée n'est pas influencée. Ces résultats amènent l'aut. à cette conclusion que les amines tertiaires peuvent réellement exercer les fonctions des éthers. — *B.*, **1904**, **37**, 2081-2085; [16/4]. Chem. Univ. Lab. Moskau. (*G. Laloue.*)

A Peratoner et **R. Spallino**, *Sur le soi-disant mono-iodoacétylène.* D'après les expériences des aut., le *monoiodoacétylene* décrit par Paterno et Peratoner, et auquel Nef avait attribué la constitution IC: CH, n'existe pas. La substance décrite par les aut. susnommés était probablement un mélange de biiodoéthylène, chlorure d'éthylidène et acétylène. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 420-428; 24/6: [18/2]. (*Rossi.*)

J.-W. Brühl, *Sur les alcoolates.* L'aut. prépare ces comp. dans un temps relativem. court en opérant dans son nouvel appareil (voyez *Rép.*, 4, n° 14, 261). On prépare, sous le xylène, de la poudre de Na (Brühl, *B.*, 35, 3516); on ajoute un solvant indifférent (xylène, bzn., ligroïne, etc.), puis en refroidissant on agite violemment tout en faisant arriver goutte à goutte la quantité de l'alcool dont on désire former l'alcoolate étendu de 2 vol. de xylène. Au début, la réaction est énergique; à la fin, on chauffe un peu pour qu'elle s'effectue complètement. L'alcoolate, absolument exempt d'alcool de cristallisat., reste en suspension sous forme d'une masse très blanche que l'on isole par filtration à la trompe. On peut aussi le faire entrer en réaction sous forme de pâte imprégnée de xylène; on le trouve dans le commerce à cet état (chez Merck). Au contraire des comb. corresp. préparées jusqu'ici, les alcoolates de K et Na des alc. méthylique, éthylique, amylique et ceux du menthol et du bornéol, sont amorphes et entrent très facilement en réaction. — *B.*, **1904**, **37**, 2066-2068; [Avril]. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

J.-W. Brühl, *Sur de nouvelles méthodes de formation des combinaisons oxyméthyléniques.* Le camphre halogéné en ortho ou mieux le camphre dihalogéné se transf. facilem. en oxyméthylène-camphre, sous l'influence du « méthylate de soude activé », dont la préparation est décrite dans l'extrait précédent :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CHhlg\\|\\CO\end{matrix}\right. + CH^3ONa = C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}C : CH.OH\\|\\CO\end{matrix}\right. + CH^3OH + Nahlg + H$$

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}C(hlg)^2\\|\\CO\end{matrix}\right. + 2CH^3ONa = C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}C : CH.OH\\|\\CO\end{matrix}\right. + 2CH^3.OH + 2Nahlg.$$

Dans le 1er cas l'H mis en liberté va opérer une réduction, par exemple pour donner du camphre. Comme les camphres β-halogénés ne donnent pas cette transformat., cette réact. peut servir à déterminer la position de l'halogène dans la moléc. de camphre. Pour préparer l'*oxyméthylène-camphre à partir de l'o-o-dibromocamphre*, on mélange 69gr. de poudre de Na avec 1l. 1/4 de bzn., toluène ou xylène et du méthylate de Na « activé », puis on ajoute assez rapidement, mais en agitant sans cesse, une solut. de 310gr. d'o-o-dibromocamphre dans 1/4 de l. de bzn. Après 15 ou 30 min. il se prod. une réact. violente et il se sépare un magma de NaBr et de $C^{10}H^{14}O.CH.ONa$, que l'on verse dans l'eau glacée. Dans le carbure il reste du camphre et probablement aussi du bornéol et de la camphre-pinacone. L'extrait aqueux, sous l'influence de HCl, conc. donne (90 % de la théorie) de l'oxyméthylène-camphre qu'on purifie par entraînement à la vapeur et cristallisation dans l'alcool dilué.

Ce qui reste dans les eaux mères peut être ppté au moyen de $CaCl^2$. Le F. est difficile à déterminer, même en opérant avec le produit bien purifié; il est compris entre 80 et 85°. Le sel de Ca est en aig.; celui de Cu en pet. aig. vert olive de F. 166-167°. L'*o-bromocamphre* de F. 76° donne avec le méthylate de Na « activé » seulement 50 % de la théorie d'oxyméthylène camphre; encore faut-il opérer avec un solvant ayant au moins l'Eb. du bzn., sans quoi il n'y a pas du tout réaction. Le même méthylate donne avec le *β-chloro-camphre* 36 % d'oxyméthylène-camphre lorsqu'on prend le xylène pour solvant, et seulement 3 % de la théorie lorsqu'on opère en solut. bznique. Ce β-chlorocamphre constitue donc un ortho-dérivé, ce qui, jusqu'ici, n'avait pas encore été établi avec certitude. L'o-bromocamphre ne donne, avec une solution méthylalcoolique à 15 % de méthylate de soude, que 15 % d'oxyméthylène-camphre; avec une solut. d'alcoolate à 8 %, elle ne donne même que 1/2 % de cette comb., car dans ce cas le CH^3ONa agit surtout comme réducteur. D'ailleurs le méthylate « activé » exempt d'alcool possède aussi dans certains cas des propriétés réductrices, ce qui lui permettra de remplacer KOH alcoolique là où cette dernière ne pourra être employée à cause de la format. de cert. résines aldéhydiques. Ainsi le méthylate transforme quantitativem. en 7h. de chauffe le *nitrobenzène* en *azoxybenzène.*

Au contraire l'α-nitrocamphre et le chlorhydrate de pinène ne sont pas attaqués; par contre l'α-bromonitrocamphre (form. I) est transf. quantit. en α ou o-nitrocamphre, F. 100°,5-101°,5 (form. II). Dans tous les cas, le méthylate de K agit de façon analogue, mais moins énergiquement que celui de Na.)

Lorsqu'on fait réagir les alcalis sur la *bromoformylmenthone* (form. III), il se forme d'ab. une *o-bromomenthone*, $C^{10}H^{17}OBr$ qui, entraînée presque sans décomposit. avec la vapeur d'eau, constitue une huile de $Eb^{12\text{-}15} = 102\text{-}108°$, qui se transf. facilem. par départ de HBr. Sous l'action du méthylate de Na « activé » elle donne, en pet. quantité, de l'*oxyméthylène-menthone* (form. IV), liq.

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CBr.AzO^2\\|\\CO\end{matrix}\right. \qquad C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}C : AzO.OH\\|\\CO\end{matrix}\right. \qquad C^8H^{16}\left\langle\begin{matrix}CBr.CHO\\|\\CO\end{matrix}\right. \qquad C^8H^{16}\left\langle\begin{matrix}C : CH.OH\\|\\CO\end{matrix}\right.$$

(I) (II) (III) (IV)

donnant une colorat. violette avec $FeCl^3$. Lorsqu'on chauffe l'o-bromocamphre avec du Br à 120°, il se forme un mélange d'α et de β-*dibromocamphre*, qu'on isole par crist. dans l'alcool ou par entraînement à la vapeur d'eau, la comb. α étant plus sol. et aussi plus volat. que le dérivé β correspond. qui fond à 112-114°. Avec CH^3ONa « activé », ce dernier ne donne pas d'oxyméthylène-camphre, mais des prod. résineux, bruns, et une pet. quant. d'une huile entraînable à la vapeur, halogénée, sol. dans les alcalis et contenant peut-être de l'*oxycamphre*, $C^{10}H^{16}O^2$, dont KACHLER et SPITZER avaient observé la format. en faisant réagir les alcalis sur le β-dibromocamphre. — *B.*, 1904, 37, 2069-2080; [25/4]. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

R.-J. Meyer et **A. Bertheim**, *Combinaisons alkylées du thallium.* Les aut. font d'abord la bibliographie très complète des publicat. ayant trait à la préparat. de ces comb. et donnent une méthode d'analyse des comb. dialkylées du Tl. Ils décrivent ensuite les deux séries suivantes de sels.

Sels diméthylthalliques. Le bromure, $(CH^3)^2TlBr$, fut obtenu par act. de $TlCl^3$ sur $CH^3.MgBr$ et le prod. brut est mis à crist. dans AzH^3 dilué additionné d'un peu de NaBr. Le rendement comporte 62,5 % de la théorie. Ce sont des tablettes se décomposant brusquement à une temp. > 275°. *L'iodure* s'obt. en faisant réagir KI sur le bromure; tablettes se décomposant à 264-266°. Le *sulfhydrate* $(CH^3)^2Tl.SH$ se forme à l'état de ppté blanc lorsqu'on verse une solut. ammoniacale du bromure dans du sulfhydrate d'Am jaune. Ce ppté forme facilem. des solut. colloïdales ; il se décompose par la chaleur ou lorsqu'on le projette dans AzO^3H fumant ; il est soluble avec séparat. de S dans AzO^3H dilué avec SO^4H^2 dilué et avec l'ac. acét. il y a dégagem. de H^2S. Enfin le *chlorure* C^2H^6TlCl s'obt. par act. de HCl dilué sur le sulfhydrate; il est en tabl. bl. brillantes qui se décomp. > 280°.

Sels diéthylthalliques. Le *chlorure*, obtenu par act. de $TlCl^3$ sur $C^2H^5.MgCl$, est analogue au dérivé méthyl corresp. ; il est cepend. moins sol. et se décompose à 205-206°. *L'iodure* est peu sol. et se décomp. à 185°, le *bromure* $(C^2H^5)^2TlBr$ à 240° env. Le *sulfhydrate* forme un ppté bl. $(C^2H^5)^2Tl.SH$. — *B.*, 1904, 37, 2051-2062 ; [9/5]. Wissenschaftl.-Chem. Lab. Berlin. (*G. Laloue.*)

G. Ponzio, *Semicarbazones de quelques isonitrosocétones et de quelques acyldinitro-hydrocarbures.* La *semicarbazone de l'isonitrodiéthylcétone*, $C(AzOH).C(Az^2HCO.AzH^2).C^2H^5$ se forme par l'action du chlorhydrate de semicarbazide sur l'isonitrosodiéthylcétone en présence d'acétate de sodium. Prismes blancs, F. 219° avec décomposition ; insol. dans l'éther et le benzène, peu sol. dans l'eau et dans l'alcool.

La *semicarbazone de l'isonitrométhylpropylcétone* se prépare d'une manière analogue à la précédente; aig. blanches, F. 222° avec décomposition ; presque insol. dans les dissolvants organiques ordinaires.

La *semicarbazone de l'isonitrosoéthylisobutylcétone* cristallise en petits prismes blancs F. 203°; ses propriétés sont analogues à celles des deux composés précédents.

La *semicarbazone du propionylnitroéthane*, $CH^3.C(Az^2O^4).C(Az^2HCO.AzH^2).C^2H^5$, se forme par l'action de l'hypoazotide sur la semicarbazone de l'isonitrosodiéthylcétone suspendue dans l'éther anhydre. Elle cristallise du chloroforme en prismes blancs F. 147-148° avec décomposition ; sol. dans l'alcool, l'éther et le benzène ; insol. dans l'éther de pétrole.

La *semicarbazone de l'acétyldinitropropane* se forme d'une manière analogue au composé précédent, en employant la semicarbazone de l'isonitrosométhylpropylcétone; F. 143-144° avec décomposition.

De même, en partant de la semicarbazone de l'isonitrosoéthylisobutylcétone, on parvient à la *semicarbazone de l'isovaléryldinitroéthane*, qui fond à 148-149°. — *G.*, 1904, 34, [1], 410-414 ; 24/6 : [23/2]. Turin, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

E. Blaise, *Méthode de préparation des aldéhydes et de dégradation méthodique des acides.* Mém. paru aux *C. r.* ; analysé *Rép.*, 1904, 4, 247. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 483-493 ; 5/5. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu et **Delange**, *Aldéhydes acétyléniques. Nouvelle méthode de préparation; action de l'hydroxylamine.* On chauffe à reflux, en sol. éthérée, un mél. de bromure de phénylmagnésium ou d'iodure de méthylmagnésium (1 mol.) avec l'hydrocarbure acétylénique (1 mol.) Au bout de 24^h tout dégagement a cessé ; on ajoute un léger excès d'éther orthoformique et l'on chauffe à reflux encore pendant 24^h. On traite par H^2O glacée; un acétal passe dans la couche éthérée, on le retire par dist. Ce procédé a permis de préparer les acétals amyl-propiolique (Eb. 11^{mm},110°, $D_0^{15} = 0,881$), hexylpropiolique (Eb. 12^{mm},127°, $D_0^{12} = 0,879$), phénylpropiolique (Eb. 14^{mm},144-145°, $D_0^{14} = 0,995$). Par hydrolyse avec H^2SO^4 dilué, on obtient des aldéhydes corresp. avec rend. de 70 %. L'aldéhyde hexylpropiolique, inconnu jusqu'ici, a pu être isolé ainsi ; Eb. 13^{mm},90-92°, $D_0 = 0,909$. L'action de l'hydroxylamine (chlorhydrate d'hydroxylamine + acétate de soude en solut. hydroalcoolique à l'éb.) n'a pas donné les oximes, mais, comme dans le cas des acétones acétyléniques, leurs isomères les isoxazols : l'amylisoxazol, Eb. 14^{mm},87-87°,5, $D_0 = 0,954$: l'hexylisoxazol, Eb. 15^{mm}, 103-104°, $D_0 = 0,943$; le phénylisoxazol, F. 18-22°, Eb. 254-256° (corr.). — *C. r.*, 1904, 138, 1339-1341 ;]30/5*]. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu, *Sur la condensation des éthers acétyléniques avec les alcools. Synthèse d'éthers β-acétaliques.* L'aut. développe une note publiée aux *C. r.*, et analysée *Rép.*, 1904, 61 et 224. Il détaille dans le mém. actuel plus spécialement la formation et les propriétés de quelques éthers β-acétaliques. — *Bl.*, 1904, [3], 31 493-509 ; 5/5. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu, *Acides acétyléniques β-oxyalcoylés.* Mém. paru aux *C. r.*; analysé *Rép.*, 1904, 4, 245. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 517-522 ; 5/4. (*A. Granger.*)

L. Francesconi et **U. Cialdea**, *Sur les anhydrides mixtes organiques-inorganiques.* Les aut. ont obtenu des anhydrides mixtes de l'ac. nitreux et d'ac. organiques en traitant les sels d'argent des ac. organiques par le chlorure de nitrosyle, dans un appareil bien refroidi.

La réaction avec le formiate d'argent est très violente et ne permet pas d'isoler le formiate de nitrosyle.

Avec l'acétate d'argent, on obtient l'*acétate de nitrosyle*, $CH^3.CO.O.AzO$, que l'on peut distiller en courant de CO^2 à une t. $< 40^o$. C'est un liquide jaune très instable; il se décompose sous l'action de la lumière en anhydride acétique et nitreux; ses vapeurs se décomp. à chaud avec explosion. Les aut. ont imaginé un appareil pour déterminer l'azote dans cette substance.

Par l'action du chlorure de nitrosyle sur le propionate d'argent, on obtient le *propionate de nitrosyle*, $C^2H^5.CO.O.AzO$. C'est un liquide dont les propriétés sont analogues à celles du composé précédent.

En employant le benzoate d'argent, on obtient le *benzoate de nitrosyle*, $C^6H^5.CO.O.AzO$, qui est une huile très instable. — *G.*, 1904, 34, [I], 435-446; 24/6 : [4/3]. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

René Locquin, *Procédé de caractérisation des acides gras.* M. Bouveault a proposé la préparation de leurs éthers pyruviques et la combinaison de ceux-ci à la semi-carbazone pour caractériser les alcools. L'aut. a pensé qu'une réact. analogue, l'action des divers ac. sur l'acétol qui donne aussi des semi-carbazones, pouvait fournir des dérivés caractéristiques des ac. auxquels elles correspondent. Une mol. de l'ac. à caractériser, dissoute dans l'éther anhydre, est additionnée de la quantité théorique de Na, puis on ajoute 1 mol. d'acétone monochlorée, plus commode à employer. L'aut. indique les constantes physiques des semi-carbazones des ac. acétique, butyrique, caproïque, décylique, myristique. La méthode présente l'avantage de ne pas amener de modification de constitution, ce qui peut arriver quand on opère suivant le procédé basé sur l'emploi des chlorures d'ac. et de la tétrachlorohydroquinone. — *C. r.*, 1904, 138, 1274-1276; [24/5*]. (*A. Granger.*)

E. Rosenlew, *Préparation de l'acide 2 : 5-dioxyadipique racémique inactif et de celui inactif de configuration* (*Communication préliminaire*). L'aut. est actuellem. occupé de la préparat. des ac. 2 : 5-dioxyadipiques corresp. aux quatre ac. tartriques stéréoisomères; il publie les résultats obtenus avec les deux ac. 2 : 5-dioxyadipiques inactifs. Ils ont été préparés en se basant principalement sur la méth. indiquée par Aschan (*B.*, 32, 1771). Pour cela, en tube ouvert et à la temp. du b.-m., on transf. 1 mol. d'ac. adipique en chlorure au moyen de PCl^5, puis, après refroid., on ajoute une ampoule contenant 4 mol. de Br, on ferme le tube à la lampe et on brise l'ampoule à Br. La réact. terminée à la temp. du b.-m., on ouvre le tube et verse son contenu dans l'eau glacée; on extrait à l'éth., puis évapore le dissolv. et dissout le résidu cristallin j. dans H^2O chauffée à 60°. Par refroid., cette sol. abandonne l'*ac. A-2 : 5-dibromoadipique*, $C^6H^8O^4Br^2$, déjà décrite par Bernhardi et Auwers (*B.*, 24, 2231); il crist. dans l'ac. formique en tabl. F. 191° et est assez sol. dans les solv. ord. La solut. mère est encore agitée avec de l'éther qui abandonne l'*ac. B-2 : 5-dibromoadipique*, crist. égalem. dans l'ac. form. en pet. crist. F. 138-139°, insol. bzn. et ligroïne; sol. dans H^2O, éth., et éth. acétique. Les oxyacides sont ensuite mis en liberté par ébullit. avec de l'eau de baryte, puis pption de Ba au moyen de la quant. calculée de SO^4H^2 dilué. L'ac. A a pour F. 173°, le B 132-134°. Ils sont tous deux insol. dans les dissolv. org. ord. L'ac. B est l'isomère inactif de configuration. — *B.*, 1904, 37, 2090-2092 ; [13/5]. Lab. Univ. Helsingfors. (*G. Laloue.*)

F. Fichter et **Alfred Pfister**, *Contribution à la connaissance des acides penténiques et hexéniques.* On prépare l'*éth. acétosuccinique*, $C^2H^5O^2C.CH^2.CH(COCH^3).COOC^2H^5$, au moyen de l'éth. bromacétique et de l'éth. Na-acétacétique; rend. 60 °/o de la théorie; Eb.^{14} = 140-142°. En agitant la solut. éth. humide avec de l'amalgame d'Al, jusqu'à ce que la réaction avec $FeCl^3$ ne se produise plus, l'éth. se transforme en *éth. de l'ac. méthylparaconique*,

```
CH³.CH———CH.COOC²H⁵,
   |        |
   O—CO—CH²
```

Eb.^{17} = 156°, qui, sous l'infl. de l'éthylate de soude, fournit l'*éth. méthylitaconique*, $C^2H^5O^2C.CH^2.C(:CH.CH^3).COOC^2H^5$. — L'ac. qu'on obt. par saponif. (au moyen de l'hydrate de Ba) du premier de ces éth. peut être directem. transformé par distillat. en *ac. β-γ-penténique*, $CH^3.CH:CH.CH^2.COOH$. — L'*ac. α-β-hexénique*, $CH^3.CH^2.CH^2.CH:CH.COOH$, se prépare à partir de l'*ac. capronique*, $CH^3[CH^2]^4.COOH$ qu'on transforme préalablement en *éth. α-bromocapronique*, $CH^3[CH^2]^3.CHBr.COOC^2H^5$, Eb.^{13} = 103°. Par éb. avec la quinoline, cet éth. fournit alors un mélange bouillant à 176-178°, contenant beaucoup d'*éth. α-β-* et peu d'*éth. β-γ-hexénique* qu'on saponifie et isole selon les indicat. de Fittig (*A.*, 283, 51). — L'*ac. α-β* crist. dans H^2O; F. 32°. — L'*ac. γ-δ-hexénique* (*B.*, 29, 2370) est oxydé par MnO^4K pour former de l'ac. succinique et de l'ac. acét., ce qui permet de lui attribuer la form. $CH^3.CH:CH.CH^2.COOH$. Les constantes phys. varient selon les indicat. de Fichter-Langguth (*A.*, 313, 378) et celles de Wallach (*A.*, 312, 190). Les déterminat. faites par les aut. concordent plutôt avec celles de Fichter. Pour les détails voir l'original. — *B.*, 1904, 37, 1997-2001; [Avril]. I. Univ. Lab. Basel. (*G. Laloue.*)

L. Francesconi et **A. Bastianini**, *Sur quelques acides hydroxamiques.* En chauffant la monochloracétamide avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et en traitant le produit de la réaction avec le benzène, on obtient une substance qui crist. en écailles, F. 108° avec décomposition, et qui est l'*acide chloracéto-hydroxamique*, $ClCH^2.C(AzOH)OH$. Sol. dans l'alcool, dans l'eau et dans l'éther; il donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge foncé, et il réduit le liquide de Fehling.

Par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'acétamide, on obtient l'ac. acétohydroxa-

mique; d'une manière analogue on peut préparer l'ac. propionhydroxamique, l'ac. butyrhydroxamique, l'ac. capronhydroxamique.

Les aut. n'ont pas obtenu des ac. hydroxamiques par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'urée, sur l'oxamide, sur la benzamide, sur la succinamide, sur la phtalamide. — *G.*, 1904, 34, [I], 428-434; 24/6 : [1/3]. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi*.)

A. Angeli, *Nouvelles recherches sur les diazo-acides gras*. A propos de la publication de Th. Curtius et R. Müller (*B.*, 37, 1261), l'aut. fait remarquer que la règle énoncée par lui il y a onze ans (*G.*, 23. II, 345) n'a pas encore été infirmée depuis et qu'au contraire Curtius lui-même l'a confirmée (*B.*, 31, 2489) par ses recherches sur l'aminoacétonitrile, de même que Pechmann (*B.*, 28, 2374) par son étude de l'ac. aminométhanedisulfonique.

Encore récemment l'aut. (*Atti R. Accad. Lincei* [5], 13, I, 258) a obtenu, par act. de AzO^2H sur les β-aminoindols, des comb. diazotées de form. probable

$$C^6H^4 \begin{matrix} CAz^2 \\ \diamond \\ Az \end{matrix} C.R.$$

En comparant les form. de constitution des comb. amino fournissant des diazodérivés entre elles, l'aut. arrive à cette conclusion qu'elles renferment toutes des groupes $AzH^2.CH.$ ou $AzH^2.C.$ qui se trouvent reliés à une paire

$$\begin{matrix} AzH^2.CH.C. \\ \| \\ O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} AzH^2.CH.C. \\ \| \\ Az \end{matrix} \qquad \begin{matrix} AzH^2.CH.S. \\ \| \\ O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} AzH^2.C.C. \\ \| \\ C. \end{matrix}$$

d'atomes ayant plusieurs liaisons. — *B.*, 1904, 37, 2080-2081; [2/5]. Univ. Palerme. (*G. Laloue.*)

F. Fichter et **Chaskel Wortsmann**, *Sur des éthers acétone-dicarboniques nitrobenzylés*. Les aut. étudient les prod. de condensat. du *chlorure de γ-nitrobenzyle*, $AzO^2.C^6H^4.CH^2Cl$, avec l'éther $CO(CH^2.COOC^2H^5)^2$ qui sont très nombreux et pour la description desquels nous renvoyons à l'original. — *B.*, 1904, 37, 1992-1997; [Avril]. I. Univ. Lab. Basel. (*G. Laloue.*)

Gustaf Hellsing, *Sur l'α-acétylaminoisobutyronitrile et sur quelques combinaisons qui en dérivent*. Travail encore incomplet sur lequel l'aut. pense revenir sous peu. — *B.*, 1904, 37, 1921-1925; [12/4]. Univ. Lab. Upsala. (*G. Laloue.*)

A. Hilger, *Sur les dextrines du miel dextrogyre de conifères*. Le miel de conifères, comme le miel de fleurs, renferme de l'ac. malique; les dextrines sont préc. à l'état isolé par des mélanges d'alc. méth. et éth ; ce sont les stades interméd. entre la fécule et le sucre, et non pas des mélanges de dextrines et de sucre; elles ont le caract. des achrodextrines. L'aut. en a isolé quatre de $[\alpha]_D$ + 157, + 131, + 126, + 120. La plupart de ces dextrines se rapprochent très fort. des sucres et se laissent facilement hydrolyser. Elles réduisent la liq. de Fehling, mais ne peuvent produire d'osazones. Elles sont en gén. fermentescibles. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 110-127; 1/7. Munich. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Max Slimmer et **Julius Stieglitz**, *La constitution de l'acide purpurique et de la murexide*. D'après les aut., la constitution donnée par Beilstein pour l'ac. purpurique est fausse et la murexide séchée à 100° est bien le sel d'ammonium d'un acide dont la constitution est :

$$\begin{matrix} AzH - CO & & CO - AzH \\ | \qquad | & & | \qquad | \\ CO \qquad CH - Az = & & C \qquad CO \\ | \qquad | & & | \qquad | \\ AzH - CO & & CO - AzH \end{matrix} \qquad (I)$$

Il y a une tendance marquée pour que la condensation entre l'uramile et l'alloxane s'arrête à une ammoniaque-carbonyle intermédiaire; la murexide fraîchement préparée contient une mol. d'eau, qu'elle perd à 100° : cette eau n'est pas de l'eau de cristall., mais de l'eau employée à former le groupe ammoniaque-carbonyle. La preuve que la véritable constitution de l'ac. purpurique est représentée par (I) est donnée par les auteurs.

La preuve que le métal est attaché à l'oxygène dans les purpurates repose sur le fait que le purpurate d'argent, traité par l'iodure de méthyle, produit un éther méthylique qui donne avec HCl sec à 125-130° une grande quantité de chlorure de méthyle; ceci n'est pas une réaction du groupe méthoxyle; dans ces conditions les groupes méthyl-imide ou méthyl-carbine $C.(CH^3)$ ne perdraient pas du chlorure de méthyle. Le purpurate de potassium, traité avec l'iodure de méthyle, produit un dérivé méthylique dont on ne peut pas enlever du chlorure de méthyle et duquel, par traitement destructif avec HCl aq. conc., on ne peut pas obtenir de méthylamine. — *Am.*, 1904, 31, n° 6; 661-679; Juin. (*E. Theulier.*)

Henry-L. Wheeler et **Treat-B. Johnson**, *Recherches sur les dérivés de la pyrimidine : la 5-methylcytosine* (V). On a déjà vu que la cytosine donne de l'uracile lorsqu'elle est chauffée avec des ac. Si l'uracile peut être comptée comme cytosine dans les ac. nucléiques, alors le 5-méthyluracile ou la thymine résulte de la scission d'une base corresp., c'est-à-dire de la 5-méthylcytosine (I) ou de la 2 amino-5-méthyl-6-oxypyrimidine isomérique (III).

$$\begin{matrix} Az = C - AzH^2 \\ | \qquad | \\ OC \qquad CCH^3 \\ | \qquad \| \\ HAz - CH \\ (I) \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HAz - CO \\ | \qquad | \\ OC \qquad CCH^3 \\ | \qquad \| \\ HAz - CH \\ (II) \end{matrix} \leftarrow \begin{matrix} HAz - CO \\ | \qquad | \\ H^2Az.C \qquad CCH^3 \\ \| \qquad \| \\ Az - CH \\ (III) \end{matrix}$$

Le composé représenté par la form. (I) fut préparé comme suit : Le produit d'addition de la

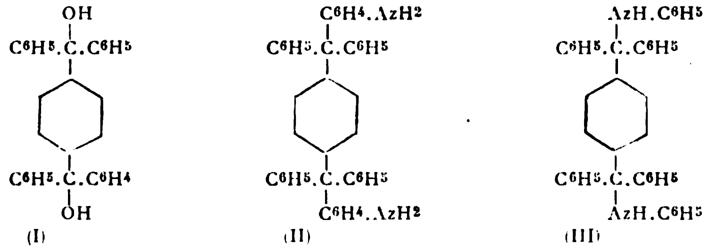
thio-urée avec le bromure d'éthyle est traité par une moléc. d'alcali en sol. aq., et on ajoute le sel de sodium du formylpropionate d'éthyle. On chauffe qq. minutes, on refroidit, on acidifie avec l'ac. acétique et on obtient la 2-éthylmercapto-5-méthyl-6-oxypyrimidine; celle-ci fut convertie en la 2-éthylmercapto-5-méthyl-6-chloropyrimidine par PCl^5; quand cette dernière est chauffée avec de l'ammoniaque alcoolique forte, elle donne la 2-éthylmercapto-5-méthyl-6-aminopyrimidine; finalement, celle-ci est transf. en sel halogéné par ébull. avec HCl ou HBr. La 5-méthylcytosine se sépare de l'eau avec une 1/2 mol. d'eau de crist ; elle est environ 5 fois plus sol. dans l'eau que la cytosine et 10 ou 11 fois plus que la thymine, et elle est rapid. décomposée en thymine par SO^4H^2 à 20 % à 150° ; elle a une tendance marquée à former des sels basiques avec HCl ou HBr. Quand on ajoute de l'ammoniaque en excès à une sol. de cytosine dans ces ac., il se sépare habituellement de la cytosine libre ; avec la 5-méthylcytosine, le ppté consiste généralement dans le sel $(C^5H^7OAz^3)^3H.xH^2O$. Le picrate de 5-méthylcytosine est en prismes en forme d'aig. jaunes. La 5-méthylcytosine est pptée par l'ac. phosphotungstique.

Un essai fut fait pour préparer la 2-oxy-5 : 6-diaminopyrimidine par bromuration de la 2-éthylmercapto-6-oxypyrimidine, puis chloruration en position 6, traitement par AzH^3 alcoolique à haute t. Cl put être remplacé facil. par le groupe amine, mais le brome était plus fortement combiné ; en résumé, on n'obtint pas le dérivé diaminé. — *Am.*, 1904, 31, n° 6, 591-606 ; Juin. (*E. Theulier.*)

E. Roux, *Sur l'état de l'amidon dans le pain rassis.* L'aut. pense que les résultats acquis ne dermettent pas de dire que la matière amylacée du pain rassis possède une valeur alimentaire différente de celle du pain frais, contrairement à ce que la rétrogradation observée sur les empois de farine pourrait faire supposer. — *C. r.*, 1904, 138, 1356-1358 ; [30/5*]. (*A. Granger.*)

M. Gomberg et **L.-H. Cone**, *Sur le triphénylméthyle* (9e *Communication*; voyez aussi *B.*, 37, 1626). Dans ce nouveau travail, les aut. indiquent les constantes physiques du triphénylméthyle, la solubilité du produit préparé à l'état cristallisé grâce à une série de purifications minutieuses, le F., le P.M. et le pouv. conducteur. De cette étude ils tirent ensuite quelques conclusions ayant trait à la constitution du carbure. — *B.*, 1904, 37, 2033-2051 ; [4/5]. (*G. Laloue.*)

Fritz Ullmann et **Carl Schlaepfer**, *Sur les dérivés de l'hexaphényl-p-xylène* (5e *Communication* sur la série du triphénylméthane.) Les aut. ont observé que le *tétraphényl-p-xylène-glycol* (form. I), qui prend naissance à partir du téréphtalate de méthyle et du bromure de phényl-magnésium, se condense facilem. avec les amines aromatiques, par ex. avec l'aniline, pour former des dérivés de l'*hexaphényl-p-xylène* (form. II). Par réduction du glycol on a ensuite le tétraphényl-p-xylène. — Lorsque, sous l'act. de HCl gaz., on transf. le tétraphényl-p-xylylène-glycol en chlorure correspond. ce dernier réagit avec l'aniline pour former la *tétraphényl-p-xylylaniline* (form. III).



Le méthyldiphénylcarbinol et la benzopinacone dont les aut. ont égalem. étudié l'action sur les bases aromat. ne se comportent pas de même ; le 1er en effet ne donne pas de réaction du tout, la benzopinacone est seulement transformée en benzopinacoline. Suit la partie expérimentale du travail. — *B.*, 1904, 37, 2001-2008 ; [28/4]. Univ. Lab. Genève. (*G. Laloue.*)

Frédéric Reverdin, **Auguste Dresel** et **Ernest Délétra**, *Sur le chlorodinitrotoluène*, $C^6H^2(CH^3)(Cl)(AzO^2)(AzO)^2$ (*1:3:4:6*) *et sur un nouveau chlorotrinitrotoluène.* Mémoire paru aussi dans les *Arch. Sciences phys. et nat.* de Genève, [4], 17, 511-516. — *B.*, 1904, 37, 2093-2096; [16/5]. (*G. Laloue.*)

Carl von der Heide, *Ether diazoacétique et systèmes à doubles liaisons conjuguées.* La marche de ces sortes de réactions fut étudiée sur le *1-phénylbutadiène-1:3*. On pouvait s'attendre, dans le cas où la transposit. se serait faite comme avec des éléments monovalents, à la format. du dérivé (form. I) du cyclopentène ; d'autre part, il était possible qu'on obtienne les dérivés triméthyléniques II et III et enfin, au cas où deux mol. d'éth. diazoacétique seraient entrées en réact., on aurait obtenu la combinaison IV. L'expérience cependant montre que, même en se plaçant dans les condit. les plus variables, on obtient toujours et uniquement l'*éth. 1-styryltriméthylène-2-carbonique* de form. III, et dont on a fixé la constitut. par oxydation en ac. benzoïque et ac. *trans*-triméthylène-

$C^6H^5-CH-CH:CH-CH^2$ └$CH(COOC^2H^5)$┘ (I)

$C^6H^5.CH.CH.CH:CH^2$ / $CH.COOC^2H^5$ (II)

$C^6H^5.CH:CH.CH.CH^2$ / $CH.COOH$ (III)

$C^6H^5.CH.CH$ —— $HC-CH^2$ / $CH.COOC^2H^5$ $CH.COOC^2H^5$ (IV)

$C^6H^5.CH^2.CH^2.CH.CH^2$ / $CH.COOC^2H^5$ (V)

1:2-dicarbonique. On peut éviter l'ouverture de l'anneau triméthylénique par la réduction en trans-

formant d'ab. l'ac. styryltriméthylène-carbonique en son hydrobromate huileux (par act. de HBr et ac. acét.) et réduisant ce dernier au moyen de l'amalgame de Na. On obtient ainsi l'*acide 1-β-phénéthyltriméthylène-2-carbonique* (form. V) ne décolorant pas MnO^4K et dont l'amide forme des paillettes de F. 104-105°.

Pour préparer le *1-phénylbutadiène-1:3*, on ajoute goutte à goutte 100gr. d'ald. cinnamique à une solut. éth. de CH^3MgI provenant de 30gr. de Mg. On laisse reposer 12h., puis en refroidissant fortem. on décompose à l'aide de SO^4H^2 à 30 %, on lave la solut. éth. au moyen de CO^3Na^2 et de H^2O et on fractionne dans le vide. Rendt 68 à 72gr. de carbure à $Eb^{18} = 96°$. — Lorsqu'on chauffe pendant 30h. à 70-90° de l'éth. diazoacétique à 1 % avec 11gr.,4 de phénylbutadiène, il y a dégt d'Az et le fractionnement sous 15mm. de pression donne jusqu'à 85 % de la théorie l'éth. de la form. III dont $Eb^{15} = 165$-185°; il se présente sous forme de cristaux durs F. 42-43° et décolore le MnO^4Na. La potasse méthylalcoolique le saponifie quantitativem.; l'ac. obtenu, $C^{12}H^{12}O^2$, est en paillettes ou en prismes de F. 130°; l'amide corresp. fond à 160°; le dibromure crist. dans l'éth., F. 203-204°; il ne décolore pas non plus MnO^4Na. — L'ac. $C^{12}H^{12}O^2$, par réduction au moyen de Na + alc. amylique, fixe 4 at. H avec format. d'un prod. huileux qui constitue soit l'*ac. 6-phénylhexanique*, $C^6H^5.(CH^2)^5.COOH$, soit l'*ac. 5-phényl-3-méthylpentanique*, $C^6H^5.CH^2.CH^2.CH(CH^3).CH^2.COOH$, car l'amide corresp. ($C^{12}H^{17}OAz$, paillettes, F. 95-96°) est stable vis-à-vis de MnO^4Na et ne renferme donc pas de noyau bznique hydrog. — *B.*, **1904**, **37**, 2101-2106; [9/5]. Chem. Lab. d. Landwirtsch. Hochschule. Berlin. (*G. Laloue.*)

F.-B. Ahrens et **Richard Gorkow**, *Sur les bases du goudron de houille.* (Voyez aussi *B.*, **28**, 795, et **29**, 2996.) Les aut. énumèrent et décrivent une longue série de prod. isolés de la fraction bouillant entre 160-165°, fraction qui au préalable avait subi un grand nombre de purifications. Pour les détails nous renvoyons à l'original. — *B.*, **1904**, **37**, 2062-2066; [16/5]. Landw. techn. Univ. Breslau. (*G. Laloue.*)

Paul Sabatier et **J.-B. Senderens**, *Hydrogénation des homologues de l'aniline.* Les aut. ont montré précédemment qu'il est possible de transformer l'aniline, par hydrogénation en présence de Ni réduit, en cyclohexylamine $AzH^2C^6H^{11}$. Cette amine, par suite d'une action dissociante, donne naissance à d'autres composés: dicyclohexylamine et cyclohexylaniline. Les amines homologues de l'aniline, comme on pouvait le prévoir, se comportent d'une manière analogue en fixant 6 at. de H. Pour les amines provenant de l'aniline avec substitutions forméniques dans le groupe amidé, l'hydrogénation par Ni entre 160° et 180° peut avoir lieu régulièrement. L'éthylaniline fournit facilement la cyclohexyléthylamine $C^6H^{11}AzH.C^2H^5$, Eb. 164° (cor.), $D^0_0 = 0{,}868$, Eb. 125° (cor.). La diéthylaniline donne la cyclohexyldiéthylamine $C^6H^{11}Az(C^2H^5)^2$, Eb. 193° (cor.), $D^0_0 = 0{,}872$. La diméthylaniline s'hydrogène facilement en donnant la cyclohexyldiméthylaniline $C^6H^{11}Az(CH^3)^2$, Eb. 165°, $D^0_0 = 0{,}876$; la méthylaniline est plus rebelle à cette action et la cyclohexyméthylaniline, Eb. vers 125°, ne s'obtient que péniblement. Dans les anilines substituées, comme les toluidines, on trouve des complications. En opérant au-dessous de 200° sur la métatoluidine on peut isoler trois produits distincts dont l'un bout vers 150°: c'est l'hexahydrométatoluidine ou méthocyclohexylamine $CH^3C^6H^{10}AzH^2$. Les deux autres produits, Eb. 20mm. 145° et 175°, sont la diméthocyclohexylamine et la méthocyclohexylamine. Cette hydrogénation de la métatoluidine, se fait péniblement et l'activité de Ni ne tarde pas à s'affaiblir; il faut renouveler constamment le catalyseur, ce dernier se salissant probablement par l'accumulation de produits supérieurs peu volatils. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1257-1259; [24/5*]. Toulouse, Fac. des Sc. (*A. Granger.*)

C. Manuelli et **G. Silvestri**, *Condensation de l'o-phénylène-diamine avec l'acide phtalonique.* L'o-phénylènediamine et l'ac. phtalonique réagissent à chaud en sol. alcoolique suivant l'équation:

$$C^6H^4\langle{}^{AzH^2}_{AzH^2} + C^6H^4\langle{}^{CO.COOH}_{COOH} = C^6H^4\langle{}^{Az = C - C^6H^4.COOH}_{Az = C - OH} + 2H^2O$$

L'*acide* qui se forme crist. en écailles blanches, F. 232°, sol. dans l'alcool et dans l'éther acétique, peu sol. dans l'eau. Les aut. en ont préparé les *sels de baryum* $(C^{15}H^9Az^2O^3)^2Ba + 10H^2O$; *d'ammonium*, $C^{15}H^9Az^2O^3.AzH^3$; et *d'o-phénylène diamine*, $C^{15}H^9Az^2O^3.C^6H^4(AzH^2)^2$.

Par l'action de la chaleur, ou mieux de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle, l'acide $C^{15}H^{10}Az^2O^3$ perd une mol. d'eau et se transforme dans la *lactone* qui crist. du benzène en aig. blan-

$$C^6H^4\langle{}^{Az = C - C^6H^4}_{Az = C \quad\; CO} \quad (C \text{ et } CO \text{ reliés par } O)$$

ches, F. 201-203° et qui est facil. saponifiée par les alcalis. Par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur la lactone, on obtient un composé qui est une base faible, cristallisable en aig. jaunâtres, F. 266°.

$$C^6H^4\langle{}^{Az = C - C^6H^4}_{Az = C \quad\; CO} \quad (C \text{ et } CO \text{ reliés par } AzH)$$

Les aut. en ont préparé le chloroplatinate $(C^{15}H^9Az^3O.HCl)^2PtCl^4$. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 493-500; 24/6. Rome, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Léo Vignon, *Limite de copulation du diazobenzène et du phénol.* Par action directe de 1 mol. de chlorure de diazobenzène sur 1 mol. de phénol, on obtient du paraoxyazobenzène. Avec 2 mol. du chlorure précédent et 1 mol. de phénol, on a le phénol-bidiazobenzène, crist. en paillettes rouge brun. F. 123-124°, avec un bon rendement. Le phénol-triazobenzène n'a pu être obtenu. — *C. r.*, **1903**, **138**, 1278-1280, [24/5*]. (*A. Granger.*)

J. Herzig, *Sur la réduction du triphénylcarbinol.* Acree a indiqué récemment (*B.*, 37, 616) que le triphénylcarbinol sous l'infl. de Sn + HCl donne fac. du triphénylméthane ; à ce propos l'aut. rappelle qu'il a constaté la même réaction il y a longtemps (*M.*, 22, 613), en opérant toutefois la réduction à l'aide de Zn + ac. acét. après qu'il était parvenu à transformer de façon analogue (*M.*, **15**, 80) l'acétylamine en son leucodérivé. — *B.*, **1904**, **37**, 2107 ; [27/4]. I. Chem. Univ. Lab. Wien. (*G. Laloue.*)

E.-P. Kohler, *La réaction entre les composés non saturés et les composés organiques du magnésium. I. Réactions des aldéhydes non saturés et des cétones non saturées.* Dans un mémoire sur le diphénylstyrylcarbinol, l'aut. a décrit la réaction entre la benzalacétophénone et le bromure de phénylmagnésium. La substance la plus simple obtenue fut regardée comme un alcool tertiaire de formule $C^6H^5CH : CHCOH(C^6H^5)^2$; cependant, diverses observations conduisent l'aut. à admettre que ce n'est pas un alcool tertiaire, mais une cétone isomérique $\frac{C^6H^5}{C^6H^5}\!>\!CH.CH^2.COC^6H^5$, car cette substance forme une phénylhydrazone et une oxime ; par la transposition de Beckmann l'oxime se transforme en anilide qui, par hydrolyse, donne l'ac. ββ-diphénylpropionique. La substance peut se faire par condensation du benzène avec la benzalacétophénone en présence d'ac. sulfurique conc. ; la substance réagit avec le bromure de phénylmagnésium pour former le même alcool tertiaire que celui qui est obtenu par l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'éther méthylique de l'ac. ββ-diphénylpropionique. La substance est donc de la ββ-diphénylpropiophénone. Dans ce cas, le bromure de phénylmagnesium ne se combine pas au groupe carbonyle, comme cela a lieu pour les cétones saturées, mais soit avec les atomes de carbone non saturés de la chaîne : $\frac{C^6H^5}{C^6H^5}\!>\!CH - \underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}}HCOC^6H^5$ (1), soit aux extrémités du système conjugué : $\frac{C^6H^5}{C^6H^5}\!>\!CH - \underset{\displaystyle OMgBr}{\underset{|}{C}} = CHC^6H^5$ (2). La relation qui existe entre ces formules est la même que celle entre les formules employées pour représenter les dérivés métalliques de substances telles que l'éther acétoacétique. On ne peut pas encore décider entre les deux formules, mais la formule (2) donne l'explication la plus simple de toutes les réactions. Des expériences faites pour déterminer à quel point les composés non saturés α, β se combinent avec les composés organiques du Mg montrent que le résultat est indépendant de la nature du composé Mg ; il dépend uniquement de la nature du composé non saturé. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 6, 642-661 ; Juin. (*E. Theulier.*)

Carl Bülow, *Sur une nouvelle réaction de condensation de la phtalylbenzoylacétone.* — *B.*, **1904**, **37**, 1964-1971 [3/5]. Chem. Lab. d. Univ. Tübingen. (*G. Laloue.*)

Hermann Kusel, *Sur les dérivés de l'isocarbostyrile à noyau benzénique m-substitué.* — *B.*, **1904**, **37**, 1971-1979 ; [30/4] I. Chem. Univ. Lab. Berlin. (*G. Laloue.*)

E. Nœlting, *Sur des matières colorantes des séries du naphtyldiphénylméthane, du dinaphtylphénylméthane et du trinaphtylméthane.* Les mat. color. de ces deux dernières séries n'étaient pas connues jusqu'ici. En commun avec Freys, Serra, Bourry, Dreyfuss et Demant, l'aut. a préparé toute une série de ces composés. Pour préparer les *mat. color. dérivées du dinaphtylphénylméthane*, on condense le p-diméthylaminobenzaldéhyde et ses nitro-dérivés avec des α-naphtylamines monosubstituées, $C^{10}H^7AzHR$ (dont R = méthyle, éthyle, phényle ou p-tolyle), puis on oxyde les leucobases obtenues. Une seconde méth. de préparat. consiste à condenser les *diaminonaphtylphénylcétones* avec des naphtylamines secondaires. Les cétones nécessaires sont préparées suivant les D. R. P. 79.390 et 54.685. On condense la p-diméthylamino-benzométhylanilide $(CH^3)^2Az.C^6H^4CO.Az(CH^3).C^6H^5$ par ex. avec l'éthyl-α-naphtylaniline pour former la comb. aurammonium de form. I, puis on décomp. celle-ci sous l'infl. de NaOH, en méthylaniline et la cétonne de form. II. Ces cétones sont plus faiblement basiques que la cétone de Michler $[(CH^3)^2Az.C^6H^4]^2CO$; l'eau les ppte de leurs solut. fortement acides. L'amalgame de Na en sol. alcool. les réduit pour former les hydrols corresp. (par ex. de form. III). Ceux-ci colorent la soie et le coton au tanin, à la façon de l'hydrol de Michler, et ce en des nuances variant du bleu vert au vert franc. Lorsqu'on fond les cétones mixtes avec

$$\text{(I)}\ \begin{array}{l} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ | \\ C = Az(CH^3)(C^6H^5)Cl \\ | \\ C^{10}H^6.AzH.C^2H^5 \end{array} \quad \text{(II)}\ \begin{array}{l} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ | \\ CO \\ | \\ C^{10}H^6.AzH.C^2H^5 \end{array} \quad \text{(III)}\ \begin{array}{l} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ C^{10}H^6.AzH.C^2H^5 \end{array} \quad \text{(IV)}\ \begin{array}{l} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ | \\ C = AzH \\ | \\ C^{10}H^6.AzH.C^2H^5 \end{array}$$

AzH^4Cl et $ZnCl^2$ ou bien lorsqu'on fait réagir AzH^3gaz. sur les comb. aurammonium (form. I) en solut. alcool. ont obt. des *auramines* (par ex. de form. IV) *de la série du naphtylphénylméthane.* Celles-ci teignent en j.-orange et sont un peu plus stables vis-à-vis des ac. que les auramines ordinaires.

Les *mat. colorantes — ou les leucobases — de la série du naphtylméthane* s'obtiennent à l'aide des naphtylanilines secondaires et de CCl^4 ou de l'éth. orthoformique — Toutes ces mat color. n'ont pas d'importance pratique, parce qu'elles sont très peu sol. et que leur prix de revient est élevé. Au point de vue théorique, il est intéressant de remarquer que le remplacement dans le violet cristallisé d'un noyau bznique par le naphtalène conduit à la nuance bleue et que l'introduction d'un second ou d'un troisième noyau naphtalinique ne produit plus de changemt. de colorat. notable ; tout au plus la nuance devient-elle alors verdâtre.

Lorsqu'on acétyle le groupemt. amino secondaire de ces mat. color. il se prod. des changemt. tout à fait analogues à ceux connus dans la série du triphénylméthane. Ainsi, la mat. color. bleue (form. V) dérivée du naphtyldiphénylméthane fournit un dérivé acétylé *vert* et la mat. color. (form. VI) dérivée du dinaphtylphénylméthane donne un dérivé monoacétylé vert et un dérivé diacétylé rouge. La

$$\text{(V)}\quad C\begin{cases} C^6H^4 : Az(CH^3)^2Cl \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^{10}H^6.AzH.C^2H^5 \end{cases} \qquad \text{(VI)}\quad C\begin{cases} C^6H^4 : Az(CH^3)^2Cl \\ C^{10}H^6.AzH.C^2H^5 \\ C^{10}H^6.AzH.C^2H^5 \end{cases}$$

mat. colorante dérivée du trinaphtylméthane se comporte de même. En nitrosant les groupemt. amino on provoque les mêmes changements. La description des diverses mat. colorantes est réunie sous forme de tableaux faciles à consulter. — *B.*, **1904**, **37**, 1899-1920 ; [2/3]. Chemieschule, Mülhausen i. E. (*G. Laloue.*)

A. Miethe et **G. Book**, *Sur la constitution des matières colorantes dérivées de la cyanine.* Mémoire ayant en grande partie trait à l'étude photochimique de la *diéthylisocyanine* récemment décrite par les aut. sous le nom de « *rouge* éthylé », substance qui, comme ses homologues, possède la propriété de rendre la gélatine (au Br Ag) sensible au spectre depuis les rayons violets jusqu'à ceux rouge orangé (350-650). — *B.*, **1904**, **37**, 2008-2022 ; [27/4]. Techn. Hochsch. Berlin. (*G. Laloue.*)

A. Haller et **A. Guyot**, *Sur le γ-diphénylanthracène et le dihydrure de γ-diphénylanthracène symétriques.* Les aut. ont précisé antérieurement les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir du dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé-γ-diphénylé symétrique et ont émis l'hypothèse que la formation de ce dérivé était précédée de celle du phényloxanthranol. En faisant tomber goutte à goutte une solut. éthérée de bromure de phénylmagnésium dans l'éther anhydre, tenant en suspension un excès d'anthraquinone, on obtient, après avoir chauffé et traité par HCl et filtré l'anthraquinone en excès, un liq. éthéré qui laisse déposer par évaporation des cristaux de phényloxanthranol pur, F. 207°. Ce corps, soumis ensuite à l'action du bromure de phénylmagnésium, fournit le diol symétrique, avec un rendement de 50 °/₀ seulement, attribué à l'influence perturbatrice exercée par l'OH carbinolique du phényloxanthranol, l'hydroxyle agissant sur le bromure de phénylmagnésium. En remplaçant le phényloxanthranol par un éther méthylique, on obtient, avec un rendement presque théorique, l'éther monométhylique du dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé-γ-diphénylé symétrique, F. 274°.

$$\begin{array}{ccc} CH^3O & & C^6H^5 \\ & C & \\ C^6H^4 & & C^6H^4 \\ & C & \\ HO & & C^6H^5 \end{array}$$

L'éther chlorhydrique se ppte en feuillets nacrés (F. 178°, en se déc.), quand on traite par l'alcool chlorhydrique une solut. du diol dans l'ac. acét. crist. et bouillant. En faisant agir Zn en poudre ou KI sur une solut. acét. et bouillante du diol, on obtient facilement du γ-diphényl-anthracène symé-

$$\begin{array}{ccc} & C-C^6H^5 & \\ C^6H^4 & & C^6H^4 \\ & C-C^6H^5 & \end{array}$$

trique. Ce carbure prend naissance dans beaucoup d'autres réact., ainsi : la réduction de l'éther monométhylique, la simple fusion de l'éther dichlorhydrique, l'oxydation à l'air du dihydrure correspondant, l'éb. d'une solut. de diol dans la nitrobenzine commerciale. Le produit pur est en cristaux jaune ambré, F. 240°, se sublime vers 270°. Sol. dans CS^2, bzn. ; peu sol. dans ac. acét. glacial et l'alcool. Traité par $K^2Cr^2O^7$ en solut. acét. il régénère le diol. Toutes ses solut. (sauf dans CS^2) et les solut. aq. de ses dérivés sulfonés possèdent une fluorescence bleue. Le carbure précédent, soumis à l'action prolongée de l'amalgame de Na, au sein de l'alcool, donne le dihydrure d'anthracène diphénylé symétrique :

$$\begin{array}{ccc} & HC-C^6H^5 & \\ C^6H^4 & & C^6H^4 \\ & HC-C^6H^5 & \end{array}$$

On le redissout dans le toluène pour le faire cristalliser. Il forme des aiguilles, F. 218°. Il perd de l'H quand on le chauffe à une t. élevée. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1251-1254 ; [24/5]. Paris, lab. de chim. org. de la Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

Ludwig Storch, *Contribution à la connaissance de la réaction indophénique.* L'aut. partageait d'abord la manière de voir de F.-W. Bauer au sujet de cette réact. (voyez aussi *B.*, 37, 1844). Il a constaté depuis que le mélange des réactifs produisait un dégagement de chaleur et il attribue maintenant à ce dernier la production de la coloration. En effet, la réaction a lieu lorsqu'à un mélange de

bzn. et de SO^4H^2 contenant de l'isatine, on ajoute H^2O goutte à goutte ; une nouvelle addition d'eau fait virer la magnifique couleur bleue en un violet rouge. On arrive au même résultat en chauffant doucement le mélange, sans addition d'eau. L'aut. a constaté de plus que la chaleur provoque la réaction de LAUBENHEIMER (phénanthrène-quinone et thiotoluène en présence de SO^4H^2). — *B.*, **1904**, **37**, 1961 ; [2/5]. Deutsche techn. Hochschule. Prag. (*G. Laloue.*)

G. Mazzara, *Méthylbromotrichloropyrrol et méthylimide chlorobromomaléique*. Par l'action des vapeurs de brome sur le méthyltrichloropyrrol, il se forme le *méthylbromotrichloropyrrol*, $C^4Cl^3BrAzCH^3$, qui crist. de l'alcool en aig. sétacées blanches F. 120°. En oxydant ce composé par l'ac. nitrique fumant à froid, on obtient la *méthylimide chlorobromomaléique*,

$$\begin{array}{l} CCl - CO \\ \| \qquad\qquad > AzCH^3 \\ CBr - CO \end{array}$$

qui crist. en aig. blanches jaunâtres F. 103°.

Par l'action du brome sur le méthyltétrachloropyrrol, on obtient la méthylimide dichloromaléique,

$$\begin{array}{l} CCl - CO \\ \| \qquad\qquad > Az.CH^3 \\ CCl - CO \end{array}$$

déjà obtenue par l'action de l'ac. nitrique sur le méthyltétrachloropyrrol. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 482-491 ; 24/6 : [26/2]. Parme, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Mazzara et **A. Borgo**, *Nouvelles recherches sur le trichloropyrrol* (V). On peut obtenir un bon rendement dans la préparation du trichloropyrrol, déjà décrite par les aut. dans un mémoire précédent, en distillant le produit de la réaction en courant de vapeur d'eau sous la pression de 10cm. de mercure.

En oxydant le trichloropyrrol par l'ac. nitrique de D = 1,48 avec refroid., on obtient l'imide monochloromaléique, $C^4ClHO^2.AzH$

Par l'action de trois mol. de chlorure de sulfuryle sur une mol. de pyrrol, on obtient un mélange de trichloropyrrol et de composés moins chlorurés qu'on ne peut séparer avec facilité ; il est donc nécessaire d'employer, pour la préparation du trichloropyrrol, trois mol. et demie de chlorure de sulfuryle : le tétrachloropyrrol qui se forme en petite quantité peut être facil. séparé du trichloropyrrol par le procédé déjà indiqué. Dans toutes ces réactions, il est nécessaire d'employer de l'éther anhydre, distillé plusieurs fois avec le sodium. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 414-420 ; 24/6 : [15/2]. Parme, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

F.-C. Palazzo, *Action de l'hydroxylamine sur l'éther diméthylpyrone-dicarbonique*. Le produit principal de la réact. entre l'hydroxylamine et l'éther diméthylpyrone-dicarbonique est un *acide* $C^7H^9O^4Az.H^2O$, F. 166°, sol. dans l'eau, dans l'alcool, dans le chlf., presque insol. dans l'éther et le bzn. Sa sol. aq. donne avec le nitrate d'argent un ppté blanc formé par le *sel d'argent*, $C^7H^8O^4AzAg$. Celui-ci donne avec l'iodure d'éthyle un *éther éthylique*, $C^7H^8O^3Az.O.C^2H^5$, qui crist. de l'eau en aig. blanches sétacées, F. 80°. L'acide $C^7H^9O^4Az.H^2O$ se décomp. sous l'action de l'ac. sulfurique dilué à chaud, suivant l'équation : $C^7H^9O^4Az + 4H^2O = AzH^2OH + 2CH^3COOH + CO^2 + C^2H^5OH$. Il est oxydé par le permanganate de potassium, avec formation d'ac. acétique et d'ac. oxalique, d'ac. nitrique et nitreux et d'ac. carbonique.

L'aut. conclut avec des considérations sur la constitution probable des nouveaux composés obtenus. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 458-482 ; 24/6 : [18/2]. Palerme, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

P. Freundler, *Transformation des azoïques à fonction alcool ortho-substituée en dérivés indazyliques*. La condensation de l'o-nitrosobenzoate de méthyle et de l'alcool o-amino-benzylique en solut. ac. fournit, entre autres produits, l'éther-alcool benzène-azobenzoïque (2) $CH^2.OH.C^6H^4.Az : Az : C^6H^4.CO^2.CH^3$ (2'), qui, traité à froid par la NaOH alcoolique, donne l'ac. o-indazylbenzoïque, F. 204°-205°, déjà décrit. L'alcool o-azoxybenzylique, transformé en hydrazoïque par NaOH alcoolique et Zn, puis additionné de HgO à froid, donne d'abord une coloration rouge caractéristique des azoïques. Il y a décoloration ensuite et l'on ne recueille que de l'alcool indazyl-o-benzylique, sous forme résineuse. Eb. 20-25mm. 250°. La présence dans le second noyau d'un groupement CO^2H ou CH^2OH orthosubstitué facilite la transformation des azoïques alcools en dérivés indazyliques. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1276-1278 ; [24/5*]. Paris. Inst. Chim. appliquée. (*A. Granger.*)

St. von Kostanecki, V. Lampe et **J. Tambor**, *Synthèse du 1 : 3 : 4'-trioxyflavanol* (*Kampferol*). Pour préparer ce composé (form. I) (voyez aussi *B.*, **34**, 3723), les aut. ont transformé la 2'-oxy-4' : 6' : 4-triméthoxychalcone (form. II) de KOSTANECKI et TAMBOR (*B.*, **37**, 792) en 1 : 3 : 4'-triméthoxyflavanone (form. III), puis ils ont transformé le nitrosodérivé de cette dernière (form. IV) en 1 : 3 ; 4'-triméthoxyflavanol (form. V) que finalement ils saponifient au moyen de HI. Pour purifier le prod.

(I) : HO, O, C — (C₆H₄) — OH, C.OH, HO, CO

(II) : OH, CH³O, .CH.C⁶H⁴.OCH³, CH, CH³O, CO

(III) : O, CH³O, CH.C⁶H⁴.OCH³, CH², CH³O, CO

(IV) : O, CH³O, CH.C⁶H⁴.OCH³, C : Az.OH, CH³O, CO

(V) : O, CH³O, C.C⁶H⁴.OCH³, C.OH, CH³O, CO

ainsi obtenu (form. I) on le transf. en dérivé acétylé. Il crist. dans l'alc. F. 275°. SO^4H^2 le dissout en j. et ces solut. au bout d'un certain temps acquièrent une fluorescence violette. Le dérivé tétraacé-

tylé crist. dans l'alc. en aig. prismatiques F. 181°. Pour les détails des opérations indiquées ci-dessus, voyez l'original. — *B.*, **1904**, **37**, 2096-2099; [13/5]. Lab. Univ. Berne. (*G. Laloue.*)

E. Jochum et **St. von Kostanecki**, *Sur la 1 : 3-dioxy-β-méthylchromone*. Comme on rencontre souvent dans les plantes à l'état de mat. color. j. des flavones possédant un reste phloroglucinique, les aut. ont encore entrepris la synthèse de quelques dérivés de la chromone possédant le même reste phénolique. Le dérivé β-méthylique de l'1 : 3-dioxychromone décrite par Kostanecki et Ruijter de Wildt (*B.*, **35**, 861) fut obtenu selon la méth. de Bloch et Kostanecki (*B.*, **33**, 471) par action de HI sur la *2 : 4 : 6-triméthoxyacétylacétophénone* (form. I). Cette β-dicétone prend naissance lorsqu'on condense l'*éth. phloracétophénone-triméthylique* $(CH^3O)^3{}_{1^2:4:6}].C^6H^2.CO.CH^3$ et l'éth. acétique au moyen de Na, qu'on décompose le sel de Na qui s'est formé par un contact de 24h., qu'on épuise à l'éther, qu'on agite l'éth. avec NaOH diluée et qu'enfin on acidule la solut. alcaline.

(I) : CH^3O, OCH^3, CH^3O sur le noyau benzénique ; CO.CH³, CH², CO. (II) : HO, HO ; O, C.CH³, CH, CO.

Le prod. crist. dans l'alcool dilué, en prismes F. 94-95°. Le $FeCl^3$ colore la solut. alcool. en rouge. Par ébullit. de 2 ou 3h. avec HI conc. et plus. recristallisat. du prod. brut qui prend ainsi naissance, puis acétylation et saponificat. par HI, on obt. la *1 : 3-dioxy-β-méthylchromone* (form. II) à l'état de pureté. Elle crist. dans l'alc. en tabl. brill. de F. 290°; elle est fac sol. en j. dans NaOH diluée. Le dérivé diacétylé corresp. a pour F. 149°; il crist. dans l'alc. dilué ou dans un mél. de bzn. et de ligroïne. — *B.*, **1904**, **37**, 2099-2101; [13/5]. Lab. Univ. Berne. (*G. Laloue.*)

K. Löffler, *Dérivés de l'α-picolylalkine et de l'α-picolylméthylalkine*. II. *Contribution à la connaissance des conicéines*. — *B.*, **1904**, **37**, 1879-1899; [7/4]. Univ. Coll. London. (*G. Laloue.*)

Martin Freund et **Heinrich Beck**, *Sur la façon de se comporter de la Az-méthyltétrahydroisoquinoline vis-à-vis de l'acide chromique*. Etant donné que l'hydrocotarnine (form. I) selon Beckett et Wright (*Soc.*, **28**, 577) est oxydée par CrO^3 en solut. SO^4H^2 pour donner le sulfate acide de cotarnine (form. II) et que d'autre part l'hydrohydrastinine, d'après Freund et Will (*B.*, **20**, 2403) de constitution analogue, se conduit de même, les aut. ont pensé que l'Az-méthyltétrahydroisoquinoline (form. III) donnerait de la même façon un sulfate chez lequel on pourrait ensuite provoquer une scission qui donnerait naissance à l'o-β-méthylaminoéthylbenzaldéhyde, $CH^3.AzH.CH^2.CH^2.C^6H^4.CHO$. Mais on constate que le sulfate de la base III n'est attaqué par $Cr^2O^7K^2$ qu'après une longue

(I) : $H^2C<^{O}_{O}$, CH^3O, CH, Az.CH³, CH², CH². (II) : $H^2C<^{O}_{O}$, CH^3O, CH, Az(SO⁴H)(CH³), CH², CH². (III) : CH², Az.CH³, CH², CH².

ébullition, ce qui provoque la format. de (60 % de la théorie) *1 : 3 : 4-tricéto-Az-méthyltétrahydroisoquinoline* (form. IV). Crist. dans beaucoup d'alc. en aig. jaunâtres F. 186-187°; à peine sol. dans H^2O; assez fac. sol. dans chlf. et dans bzn. — Sa solut. alcal. est oxydée par MnO^4K pour donner le *méthylimide de l'ac. phtalique* (form. V), crist. dans l'alc. en crist. très peu sol. dans H^2O; F. 133-

(IV) : CO, Az.CH³, CO, CO. (V) : CO, Az.CH³, CO.

134°. Par act. de KOH à 50 % sur IV et préc. par SO^4H^2 de la solut. aq. du prod. obtenu, les aut. ont isolé un ac. $C^{15}H^{12}O^7$, F. 199°, dont la constitut. est encore à déterminer. — *B.*, **1904**, **37**, 1942-1946; [22/4]. Chem. Lab. d. Phys. Vereins, Frankfurt a. M. (*G. Laloue.*)

Martin Freund, *Contribution à la connaissance de la cévadine*. L'aut. a préparé quelques dérivés acétylés de la cévadine (*vératrine*) et de la cévine. Comme la cévadine ne fixe qu'un groupem. acylé, tandis que la cévine en fixe deux, on a les relations suivantes :

$$C^{27}H^{41}AzO^6<^{O.C^5H^7O}_{OH} \rightarrow C^{27}H^{41}AzO^6<^{OH}_{OH}$$

Cévadine ↓ Cévine ↓

$$C^{27}H^{41}AzO^6<^{O.C^5H^7O}_{O.Acyle} \qquad C^{27}H^{41}AzO^6<^{O.Acyle}_{O.Acyle}$$

Acylcévadine Diacylcévine

L'aut. décrit un grand nombre de dérivés, notamment les oxydes de ces corps ; — pour les détails nous renvoyons à l'original. A la fin du mémoire on trouvera les résultats de l'étude des *propriétés physiologiques de la vératrine et de la cévine* et de leurs dérivés acylés, étude faite par le prof. Heintz, d'Erlangen. — *B.*, **1904**, **37**, 1946-1957; [22/4]. Chem. Lab. des Phys. Vereins. Frankfurt a. M. (*G. Laloue.*)

R. Pschorr, *Transformation de la papavérine en une base isoquinolinique dérivée du phénanthrène.* (En commun avec M. Staehlin et M. Silberbach.) Entre la papavérine et l'apomorphine, il y a de très grandes analogies constitutionnelles, ainsi que le montrent les form. I et II (Pschorr, Jackel et Fecht, *B.*, 35, 4377), et c'est pourquoi on pouvait prévoir qu'il était possible de passer de certains dérivés de la première base à ceux de la deuxième en opérant de façon analogue à celle que Pschorr indiqua pour transformer les o-aminostilbènes en dérivés phénanthréniques, les diazodérivés des premiers servant de prod. intermédiaires.

(I) (II) (III)

Comme matière première, il fallait préparer l'o-nitro- ou l'o-aminopapavérine. L'o-nitrodérivé est connu depuis les travaux de Hesse (*A.*, Suppl., VIII, 292); par réduction de ce dernier on a facilem. l'aminodérivé, mais il a été impossible, au moyen de la comb. diazo, de préparer l'anneau phénanthrénique, car cette comb. diazo, par départ de H^2O, donne rapidem. le prod. anhydro de form. III, dont l'Az ne pouvait plus ensuite être éliminé. Lorsque l'iodométhylate de diazopapavérine fut soumis à la même réaction, il échangea l'halogène contre un hydroxyle pour donner un prod. j. sol. dans H^2O et qui ne fût pas étudié de près, parce que Decker et Klauser se sont occupés récemment (*B.*, 37, 520) de dérivés analogues des bases papavérinium. Pour empêcher l'anhydrisation intramoléculaire du dérivé papavérinique, l'aut. a remplacé le groupement méthylénique qui la provoque par le groupem. carbonyle. Il prépara donc l'o-nitropapavéraldine (form. IV) par oxydation de l'o-nitropapavérine, et il réduisit ce nouveau composé. Il obtint alors, en solut. ac. une comb. $C^{20}H^{18}O^5Az^2$ qui ne possède ni les réact. d'une cétone, ni celles d'une amine primaire et qui possède vraisemblablement la form. V. Il est possible que ce corps se forme de façon analogue à celle indiquée par Bamberger et Elger (*B.*, 36, 1611) pour l'obtention du méthylanthranile à partir de l'o-nitroacétophénone :

(IV) (V)

$$C^6H^4\left\langle{CO.CH^3 \atop AzO^2}\right. \rightarrow C^6H^4\left\langle{C.CH^3 \atop Az}\right\rangle O$$

La nitropapavéraldine est normalement réduite par le sulfhydrate d'Am pour donner l'o-aminopapavéraldine; cette base est diazotable, mais à l'évaporation la solut. de diazotation a donné un produit qui quoique crist. est resté noir et impossible à purifier. — On est seulement arrivé à l'obtention d'un dérivé phénanthrénique lorsqu'on a réduit le nitropapavérine-chlorométhylate au moyen de Sn + HCl pour faire d'abord l'orthoaminotétrahydro-Az-méthylpapavérine (form. VI) et en traitant ensuite par la poudre de Cu la comb. diazotée de cette base. En effet, on a alors obtenu, en petite quantité il est vrai, la phénanthréno-Az-méthyltétrahydropapavérine amorphe (form. VII), qui a pu être caractérisée au moyen de son iodométhylate bien cristallisé.

(VI) (VII)

La préparat. des chlorométhylates par agitation des iodures avec AgCl n'est pas pratique et il est préférable de traiter, selon Ullmann et Naef (*B.*, 33, 2473), les prod. d'addit. des bases et du sulfate de diméthyle par une solut. aq. conc. d'un chlorure, comme KCl p. ex., ce procédé donnant des rend[ts] presque quantitatifs. — Pour la partie expérimentale, nous renvoyons à l'original. Indiquons seulement que la papavéraldine a été préparée suivant Goldschmiedt (*M.*, 6, 956 et 7, 485) en ajoutant, dans l'intervalle d'une 1/2 h. 5[gr.] de $Cr^2O^7Na^2$ à une solut. de 3, 4[gr.] de papavérine dans 10[cc.] d'ac. acét. On met en solut. dans bzn. et ppte le prod. par l'éth. de pétr., il fond alors à 210°. — *B.*, **1904**, **37**, 1926-1942; [14/4]. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Carl Renz et **Martin Hoffmann**, *Sur les réactions de condensation de la thalline et de la cotarnine*. Le mémoire est divisé en deux chapitres principaux :

I. *Thalline et anhydride phtalique*. Lorsqu'on chauffe des quantités équimoléc. de ces deux comp. pend. qq. temps à 370° et qu'on fait bouillir le prod. j. obtenu avec de l'alcool, il reste comme résidu une *comb.* $C^{18}H^{15}AzO^{3}$ crist. dans l'ac. acét. en crist. bl. brillants, F. 239° ; sol. dans $SO^{4}H^{2}$ conc. et dans l'ac. acét. bouill.; insol. dans les ac. dilués et les alcalis, dans l'alc., l'éth.. le chlf. et la ligroïne. D'après l'analyse on peut attribuer à ces crist. la form. 2 $C^{18}H^{15}AzO^{3} + C^{2}H^{6}O$. Lorsqu'on les chauffe pend. assez longtemps avec $AzO^{3}H$ conc. et qu'après forte concentration de la solution l'on ajoute un peu d'eau, on obt. des crist. jaunâtres de F. 190°, assez sol. dans les ac. dilués et les alcalis. Il semble qu'il n'y ait pas eu la nitration, mais oxydation.

II. *Cotarnine et aldéhydes*. Lorsqu'on fait bouillir des solut. alcol. équimol. de cotarnine et de vanilline avec un peu de KOH alcool., puis que l'on acidule par HCl, on obt. après évaporat. de l'alcool la *comb.* $C^{20}H^{17}AzO^{4}.HCl + H^{2}O$, en aig. brill. j. F. 198°, donnant avec AzH^{3} une colorat. rouge foncé qui disparaît rapidement. Lorsqu'on traite la cotarnine par l'ald. protocatéchique et KOH alcool. on obt. la *comb.* $C^{19}H^{19}AzO^{6}.HCl + H^{2}O$, aig. j. F. 159-160°. Pour aucune de ces comb. on n'a pu préparer la base ou sels d'Au ou de Pt. — *B.*, **1904, 37**, 1962-1964; [13/4]. Chem. Inst. Univ. Breslau. (*G. Laloue.*)

Emile Abderhalden et **P. Bergell**, *Contribution à la connaissance de l'épinéphrine (adrénaline)*. Les aut. ont constaté qu'il y a touj. une légère décomposit. dans la préparat. de l'adrénaline par la méthode d'ABEL, décomposit. qu'on peut éviter en empêchant l'oxydat. des bases libres pendt la préparation. Le prod. que l'on obtient alors est plus riche en C que cela ne ressort des formules d'ABEL ou de PAULY. (Rappelons qu'ABEL indique $C^{10}H^{13}O^{3}Az$. 1/2 $H^{2}O$ et PAULY $C^{9}H^{13}O^{3}Az$.) La températ. de décomposit. du nouveau prod. est plus élevée que cela n'est indiqué jusqu'ici ; elle est de 216° (corr.). La solut. de son chlorhydrate est également plus stable que celle des produits étudiés jusqu'ici. Les aut. pensent que la composition de l'adrénaline indiquée par PAULY est la plus vraisemblable. — *B.*, **1904, 37**, 2022-2024; [9/5]. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

A. Windaus, *Sur la cholestérine (2e communication)*. Voyez aussi *B.*, 36, 3752. Dans ce nouveau mémoire l'aut. rend compte des résultats obtenus en oxydant la cholestane-dione au moyen du persulfate d'ammonium en solut. acétique. Il a obtenu ainsi un acide oxycétocarbonique qui, par oxydation au moyen de $Cr^{2}O^{3}$, donne le même ac. cétodicarbonique (cholestanone-diacide) que celui qu'on obtient directement par action de $Cr^{2}O^{3}$ sur la cétone. Pour les détails nous renvoyons à l'original. — *B.*, **1904, 37**, 2027-2032; [3/5]. Mediz-Abt. des Univ. Lab. Freiburg i/B. (*G. Laloue.*)

J. Galimard, *Sur une albumine extraite des œufs de grenouille*. Les œufs de grenouille recueillis avant la ponte, séchés et broyés, sont traités par l'éther, qui dissout les graisses et les lécithines. Le résidu est dissous dans NaOH diluée, puis ppté par HCl. On traite par $H^{2}O$ ammoniacale pour purifier le produit. Après expulsion de AzH^{3} à l'éb., lorsque le liq est neutre on ppte par l'alcool à 93°. On obtient un produit protéique, la *ranovine*. — *C. r.*, **1904, 138**, 1354-1355 ; [30/5*]. (*A. Granger.*)

Clarence Smith, *Etudes dans les séries du tétrahydronaphtalène*. II. *Dérivés halogénés de l'ar-tétrahydro-α-naphtylamine*. Description d'un certain nombre de bromotétrahydronaphtalènes étudiés et préparés afin de déterminer les positions prises par les autres radicaux substituants dans les séries du tétrahydronaphtalène. — *Proc.*, **1904, 20**, 110-111 ; 14/5, et *Soc.*, **1904, 85**, 728-732 ; Mai. Londres, Royal College of Science. (*Ed. Salles.*)

Clarence Smith, *Etude des séries du tétrahydronaphtalène*. III. *Action entre l'ar-tétrahydro-β-naphtylamine et le formaldéhyde*. Dans cette action, il se produit la méthylène-ar-tétrahydro-β-naphtylamine ($C^{11}H^{13}Az)^{3}$, analogue à la méthylèneaniline, ce qui indique la nature benzénoïdale de l'ar-tétrahydro-β-naphtylamine. L'aut. a préparé la méthyl-ar-tétrahydro-β-naphtylamine $C^{10}H^{11}$. $AzH.CH^{3}$ par la réduction de la méthylène-*ar*-tétrahydro-β naphtylamine par le sodium et l'alcool amylique. — *Proc.*, **1904, 20**, 111-112 ; 14/5, et *Soc.*, **1904, 85**, 732-756 ; Mai. Londres, Royal College of Science. (*Ed. Salles.*)

Em. Bourquelot et **H. Hérissey**, *Nouvelles recherches sur l'aucubine*. L'aucubine est un glucoside nouveau retiré de l'*Aucuba japonica L.* Elle est sol. dans $H^{2}O$, l'alcool ordinaire et l'alcool méthylique. Elle crist. de sa solut. aq. avec de l'eau de cristall. qui ne disparaît que si l'on chauffe longtemps à 115-120°. Les ac. minéraux et quelques ac. organiques la dédoublent avec formation d'un sucre réducteur, dextrose et aucubigénine. Son poids moléculaire déterminé cryoscopiquement lui fait attribuer la formule $C^{13}H^{19}O^{8}$; l'aucubigénine correspond à $C^{7}H^{8}O^{3}$. L'Aucuba renferme, conformément à la règle, le ferment susceptible d'hydrolyser le glucoside, l'émulsine. — *C. r.*, **1904, 138**, 1114-1116 ; [2/5*]. (*A. Granger.*)

T. Hill Easterfield et **C. Bagley**, *Acides des résines des conifères*. I. *Constitution de l'acide abiétique*. L'ac. abiétique est l'ac. décahydroretènecarboxylique. L'esprit de résine étant riche en m-cymène et contenant peu de cymène, il est probable que les groupes méthyle et isopropyle sont en position *méta*, dans l'ac. abiétique comme dans le rétène. — *Proc.*, **1904, 20**, 112-113 ; 14/5. (*Ed. Salles.*)

F.-B. Power et **F.-H. Gornall**, *Un nouveau glucoside cyanogénétique, la gynocardine. Notice préliminaire*. Ce corps existe dans les graines de *Gynocardia odorata*. — *Proc.*, **1904, 20**, 137 ; 11/6. (*Ed. Salles.*)

R. Stoermer et **Ed. Oetker**, *Sur un alcool de la coumarine et sa transformation en un alcool de la coumarone*. Lorsqu'on chauffe l'aldéhyde oxyméthylsalicylique $OH.CH^2.C^6H^3(OH).CHO$ avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude, il se condense en acétoxyméthylcoumarine, F. 108-109°, qui donne par saponif. l'*oxyméthylcoumarine* ou *coumarinecarbinol* (I), F. 150°. Cet alcool est oxydé par l'ac. chromique en *coumarinaldéhyde*, F. 187°, puis en *ac. coumarine-carbonique*, F. 267-268°.

HO.CH² — (I) — O, CO, CH, CH   C²H⁵O.CH² — (II) — O, COOH

L'acétoxyméthylcoumarine absorbe Br en donnant un prod. indéfini qui, traité par KOH alcool., fournit un mélange d'ac. 4-éthoxyméthylcoumarylique (II) et d'un éther alcoolique de ce dernier. Le premier fond à 163-164° ; il est saponif. en passant par le dér. chloré en un ac. alcool, l'ac. 4-oxyméthylcoumarylique, F. 210°, qui est oxydé par l'ac. chromique en ac 1:4-coumarone-dicarbonique, F. > 310°.

En chauffant le sel de Hg de l'ac. oxyméthylcoumarylique, il perd CO^2 pour donner la 4-oxyméthylcoumarone ou alcool coumaronique, qui a été identifié par son phényluréthane, F. 190°. Mais le rend. est mauvais, car il se forme surtout de l'aldéhyde par oxyd. de l'alcool. — *B.*, 1904, 37, n° 1, 192-203 ; 23/1 : [30/12]. Rostock, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

S.-F. Acree et **O.-W. Willcox**, *Sur le 1-phényl-3:5-dithio-urazol*. En faisant réagir l'éther chlorothiocarbonique sur la phénylthiosemicarbazide, les aut. ont obt. l'α-thiocarbéthoxyphényl-3-thiosemicarbazide, F. 173°, qui, chauffée pendant 7h. avec NaOH en sol. aq., puis traitée par HCl, donne le 1-phényl-3:5-dithio-urazol $\begin{matrix} C^6H^5.Az & — & Az \\ | & & | \\ S:C.AzH & . & C.SH \end{matrix}$, F. 181°. Ce corps est saturé à la phénolphtaléine par 1 mol. d'alcali et donne un sel mono-argentique ; il ne paraît pas posséder la structure diénolique. — *B.*, 1904, 37, n° 1, 184-185 ; 23/1 : [2/1]. (*L.*)

E. Mameli, *Action de l'iodométhylate de magnésium sur le pipéronal*. Par l'action de l'iodométhylate de magnésium sur le pipéronal en sol. dans l'éther on obtient une masse crist. de laquelle on peut séparer plusieurs substances. En traitant le produit de la réaction par la glace et en le décomposant par l'ac. acétique dilué, puis en épuisant la sol. éthérée par le bisulfite de sodium, celui-ci dissout une substance, F. 111°, qui est probablement l'*éther de l'alcool méthylpipéronylique* de Béhal, $CH^2O^2.C^6H^3.CH(CH^3).O.CH(CH^3).C^6H^3.O^2CH^2$. Le résidu donne par distillation fractionnée les composés suivants :

1° L'alcool méthylpipéronylique, $CH^2\left\langle\begin{matrix} O.C.CH:CH \\ \quad\| \qquad | \\ O.C.CH:C.CH(OH).CH^3 \end{matrix}\right.$. C'est un liquide à odeur d'héliotrope, Eb. 139-140° sous 22mm., ou 268-270° à la pression ordinaire, avec décomp.

2° L'*acéto-piperone*, Eb. 180-190° sous 22mm., déjà connue, c'est un produit d'oxydation du composé précédent.

3° Le *pipéronyl-éthylène*, $CH^2\left\langle\begin{matrix} O.C.CH:CH \\ \quad\| \qquad | \\ O.C.CH:C.CH:CH^2 \end{matrix}\right.$; c'est un liquide qui bout à 108-109° sous 22mm. et qui se combine avec HBr en donnant le *pipéronyl-monobromo-éthane*, $CH^2.O^2.C^6H^3.CHBr.CH^3$, F. 107° ; et avec le brome avec formation du *pipéronyl-bibromo-éthane*, $CH^2.O^2.C^6H^3.CHBr.CH^2Br$, F. 160. Le pipéronyl-éthylène est oxydé par le permanganate de potassium avec formation de l'ac. pipéronylique $CH^2.O^2.C^6H^3.COOH$.

4° Le résidu de la distillation fractionnée est un *polymère du pipéronyl-éthylène*, qui se forme aussi directement du composé précédent, et qui fond vers 210° avec décomposition. L'aut. n'a pas réussi à déterminer le poids mol. de ce composé par la méthode cryoscopique ou ébullioscopique. — *G.*, 1904, 34, [1], 358-374 ; 14/5 : [21/1]. Cagliari, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi*.)

L. Maquenne et **L. Philippe**, *Recherches sur la ricinine*. Mém. paru aux *C. r.* et analysé *Rép.*, 1904. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 466-471 ; 20/5. (*A. Granger*.)

Léon Martin, *De l'action du brome sur la strychnine*. A 22gr. de strychnine purifiée, F. 266°, on ajoute 100gr. HBr à 50 % et autant de H^2O. On chauffe à 80° et termine la dissolution en ajoutant 100cc. de $NaCO^3.CH^3$ à 1/3 et 1.500cc. H^2O bouillante. On ajoute alors du Br, mêlé à 3 fois son poids d'HBr à 50 %, jusqu'au moment où le ppté orangé qui se forme refuse de se dissoudre. Par refroid. il se dépose de la monobromostrychnine, F. 199°. En chauffant à 120° en tube scellé 5gr. de ce dérivé et 50gr. CH^3I on obtient une poudre, que l'on fait recrist. dans l'alcool bouillant, d'iodométhylate de monobromostrychnine, F. 298°. On peut préparer aussi une poudre jaune, F. 204°, se résinifiant à la lumière, ayant pour formule : $HBr.C^{21}H^{21}.BrAz^2O^2.Br$; ce bromhydrate de monobromostrychnine monobromée présente cette particularité que chacun de ses at. de Br a une valeur différente : l'un est éliminé de la mol. par l'acétone, $Na^2S^2O^3$,KI ; un autre sera ppté par $AgAzO^3$, le 3e tient à la mol. La bibromostrychnine se prépare en traitant 25gr. de monobromostrychnine, en présence de 2l. d'eau, par 100gr. de HBr à 50 % et 150cc. de $NaCO^3.CH^3$ au 1/3. Cristaux blanchâtres se teintant à la lumière, F. 130-131°. A cette bibromostrychnine correspondent un iodoéthylate et un iodométhylate, ainsi qu'un bromhydrate de bibromostrychnine bromée.

I agit sur la strychnine. On traite 5gr. de strychnine, en présence de 1000cc. d'eau dist. et 10 à 15cc. H^2SO^4, par 15cc. de IO^3H à 1/5 en faisant bouillir 2 heures, puis on additionne le liquide de quelques centimètres cubes de HBr en faisant rebouillir 30 min. Il se forme un ppté brun, F. 154°, d'iodhydrate de monostrychnine iodée. La strychnine biiodée se prépare en traitant 10gr. de strychnine par 30gr. $NaCO^3.CH^3$, 50gr. HI, 50gr. ac. acét. et 1 500cc. H^2O. Ce corps est rouge rubis, sol. dans les solvants organiques en perdant de l'I. La monoiodostrychnine est une poudre cristalline marron, F. 188°. sol. dans les ac. dilués. On l'obtient en partant de la triiodostrychnine décrite en premier lieu, à laquelle on enlève I par l'acétone et IH par AzH^3. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 386-391 ; 5/4. (*A. Granger.*)

C. Liebermann et **F. Kropf**, *Sur les condensations de la cotarnine et de l'hydrastinine avec les cétones.* Les aut. ont repris l'étude du prod. de condens. de la cotarnine avec l'acétone, déjà signalé par FLATOW. C'est une base crist., F. 83°, très sol. dans HCl dil. et répondant à l'une des deux formules ;

O OCH³ — H^2C — CH : CH.CO.CH³ — CH².CH².AzH.CH³ — O

ou

O OCH³ CH.CH².CO.CH³ — H^2C — Az.CH³ — CH² — O — CH²

L'anhydro-cotarnine-acétone se combine à CH^3I pour former un iodométhylate, F. 114°.

L'hydrastinine donne de la même façon une anhydrohydrastinine-acétone, F. 72°, dont la form. diffère des précédentes par un groupe OCH^3 en moins.

Les aut. ont encore prép. : l'anhydro-cotarnine-méthylpropylcétone, F. 86-92°; l'anhydro-cotarnine-acétophénone, F. 126°; l'anhydro-hydrastinine-acétophénone, F. 74°. — *B.*, **1904**, **37**, n° 1, 211-16; 23/1. Berlin, Org. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

Matières colorantes, Vernis, Laques, Peintures, Colles, Caoutchouc.

W. G., *Comment voit-on pratiquement qu'une nouvelle matière colorante est bonne (sans installations spéciales).* On étudie la *solubilité* en répandant une petite quant. dans de l'eau tiède, l'*homogénéité* en soufflant sur la matière répandue sur du papier filtre qui d'un côté est enduit de sol. d'amidon, la *force tinctorielle* en teignant un échantillon et en comparant avec une mat. col. connue, *la résistance à la lumière* en éclairant une partie pendant plusieurs j. et comparant avec la partie qui n'est pas éclairée, — *à la chaux* en la trempant dans la chaux, — *au soufre* en mettant l'échantillon dans une atm. de SO^2 jusqu'à ce que la laine écrue soit blanchie, — *au foulage* en foulant pendant 1/4 d'h. l'échantillon mélangé avec de la laine non teintée dans un foulage normal à 50° C., — *aux acides* en mettant une goutte de SO^4H^2 t. dil. (10 fois), — *au chlore* en mettant l'étoffe dans une solution de chlorure de chaux jusqu'à ce que le coton écru soit blanchi, — *au lavage* en mettant l'étoffe dans une solution de savon à 50° (5-10gr. de s. par l.) pendant 1h., — *au repassage* en la repassant plusieurs fois avec un fer, — *à la sueur* en portant l'échantillon pendant plusieurs j. sous le bras ou mieux en le mettant sous la selle d'un cheval. — *Dtsch. Færber Ztg.*, **1904**, n° 4, 5-7 ; n° 5, 79 ; n° 6, 98. (*R. Schubert.*)

F. Weller, *Les colorants contenant du soufre.* L'aut. décrit d'abord la façon de dissoudre les mat. col. dans le Na^2S et de teindre (au bouillon). Ensuite il parle en approfondissant du traitement par les sels de chrome, par l'acétate de sodium, par la vapeur en présence d'air, par H^2O^2 ou Na^2O^2, par le nitrazol et substances semblables. Les couleurs au soufre se combinent bien entre elles, et en les superposant à des mat. col. basiques se laissent nuancer facilement. — *Dtsch. Færber Ztg.*, **1904**, n° 11, 97-98. (*Schubert.*)

J.-L. Breton, *Note sur la substitution des peintures à base de zinc aux peintures à base de plomb.* L'aut. combat toutes les propositions énoncées à l'avantage de la céruse. L'oxyde de Zn possède à poids comme à volumes égaux un pouvoir couvrant très supérieur à celui de la céruse; cette dernière se montre inférieure à certains lithopones. La conclusion de l'aut., appuyée sur ses résultats d'expériences, est que la substitution des peintures à base de zinc à celles à base de Pb présente des avantages, non seulement au point de vue hygiénique comme on le sait, mais aussi au point de vue technique. — *A. ch.*, **1903**, [7], **30**, 554-574; Décembre. (*A. Granger.*)

H. Fleming, *Solubilité du celluloïd.* A 140°, la dichlorhydrine dissout très facil. de grandes quantités de celluloïd. Il y a élévation de t., dégagement de vapeurs rouges, et le celluloïd est partiellement dénitré. — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 213-14 ; 2/3. (*Willenz.*)

Hydrates de Carbone, Sucre et Amidon.

H. Claassen, *La question sucrière en Allemagne.* Exposé de la crise que traverse la sucrerie dans les pays européens. La suppression des primes à l'exportation, décrétée à la conférence de Bruxelles, a entraîné celle des Cartels, et le changement des droits sur les sucres. Ces mesures n'ont pas produit d'amélioration sensible, et la situation reste grosse d'inquiétude pour l'avenir; d'autant plus que les colonies produisent à bas prix des quantités de sucre de plus en plus grandes, qui menacent de concurrencer les sucres européens. — *Z. angew. Ch.*, **1904**, **17**, 161-163 ; 5/2. (*L. François.*)

H. Claassen, *Progrès réalisés en sucrerie pendant ces dernières années.* Les graines de bet-

teraves, bien sélectionnées, donnent des produits de haute teneur en sucre. La diffusion se fait dans des appareils de moyenne grandeur, et on ajoute souvent à l'eau servant à l'épuisement diverses substances : CaO, carbonate de soude, aldéhyde formique, qui doivent assurer une meilleure conservation des jus ou permettre de les obtenir plus purs, en favorisant la coagulation des matières organiques. STEFFEN propose de cuire la cossette à 80-90°, et d'en extraire par pression un jus très pur et très riche en sucre; la pulpe restante contient encore le 1/4 du sucre total de la betterave; on la dessèche et l'utilise pour la nourriture du bétail. Ce procédé est en marche dans 3 ou 4 usines allemandes; sa valeur économique dépend de celle que l'on donne à la pulpe restante.

La double carbonatation est à peu près générale, une 3e opération ayant été reconnue peu utile. L'évaporation des jus se fait dans des appareils de plus en plus perfectionnés, avec une consommation de charbon très minime.

Peu de progrès ont été réalisés au point de vue du traitement des mélasses; on tend de plus en plus au contraire à les utiliser dans l'alimentation du bétail. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 385-389 et 417-420; 5/3. (*L. François.*)

H. Pellet, *Sur la détermination de la pureté du jus de betteraves.* L'aut. estime qu'il est inutile de déterminer la pureté du jus des betteraves par un procédé spécial, même celui de KRAUSE dans lequel on peut réaliser régulièrement des conditions bien fixées; la pureté des betteraves est en relation directe avec leur richesse saccharine et il suffit de connaître la richesse de la cossette fraîche pour savoir la pureté du jus de diffusion à très peu de chose près. — *Bl. sucr. et dist.*, 1904, 21, 762-766; Janvier. (*E. Sellier.*)

P. Hermann, *Sur la valeur pratique de la détermination de la pureté du jus de betterave.* L'aut. répond à la note précédente de PELLET; il confirme la relation de la richesse de la betterave avec la pureté du jus de diffusion, mais il n'en est pas moins vrai que si on veut comparer différentes méthodes de travail de diffusion, on ne peut le faire qu'en connaissant la pureté originelle de la betterave. C'est dans ce but que la méthode de KRAUSE peut rendre des services. — *Bl. sucr. et dist.*, 1904, 21, 987-988; Mars. (*E. Sellier.*)

Alcool, Eau-de-Vie, Vin, Vinaigre, Levure, Bière.

E. Prior, *La teneur en azote de l'orge et du malt.* — *A. brasserie*, 1904, 7, 297-301 ; 10/7. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Laigle, *De l'importance de l'atténuation en fermentation haute.* — *A. brasserie*, 1904, 7, 265-269 ; 25/6. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Weis, *Sur les transformations des matières albuminoïdes pendant le maltage et le brassage.* Art. paru au *Z. f. ges. Brauwesen*, 1904. — *A. brasserie*, 1904, 7, 269-276; 25/6. Lab. de Carlsberg à Copenhague. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C. Mensio et **U. Somma**, *Les marcs de raisins distillés.* Les aut. ont analysé plusieurs échantillons de marcs de raisins distillés au point de vue de l'alimentation du bétail, et ils arrivent à la conclusion que ces produits peuvent servir comme fourrages. — *Staz. sperim. agrarie*, 1904, 37, 392-397. Lab. de la station œnologique d'Asti. (*Rossi.*)

Graisses, Huiles, Savons, Bougies, Acides gras, Pétrole.

L. Lévi-Bianchini, *Le tétrachlorure de carbone comme dissolvant pour l'extraction industrielle des substances grasses.* L'aut. propose de substituer l'usage du tétrachlorure de carbone à celui du sulfure dans l'extraction industrielle des matières grasses. D'après ses recherches, les avantages qu'il présente compensent son prix élevé. — *Staz. sperim. agrarie*, 1904, 37, 171-184. (*Rossi.*)

J. Lewkowitsch, *Sur l'huile d'amandes et quelques huiles similaires.* On sait que la majeure partie des huiles d'amandes du commerce, huiles vendues sous le nom d'huiles d'amandes douces françaises, sont uniquement comp. d'huile d'abricotier ou de pêcher; la véritable huile d'amandes est connue sous le nom d'huile d'amandes anglaises. L'aut. a déterminé les constantes physiques et chimiques d'un certain nombre d'huiles d'amandes, d'abricotier et de pêcher, et il a trouvé que ces trois variétés d'huiles sont si voisines qu'il n'est pas aisé de les différencier. La seule réact. qui soit à même de donner quelques indications utiles est la réact. colorée de BIEBER. Elle consiste à traiter 5p. d'huile par 1p. d'un mélange, autant que possible fraîchement prép., de v. égaux de H_2SO_4 conc., $HAzO_3$ fumant et H_2O. Sous l'influence de ce réact., l'huile d'amandes pure n'éprouve aucun changement, tandis que les huiles d'abricotier et de pêcher donnent naissance à une coloration rosée. La réact. est d'autant plus sensible que l'huile est plus fraîche. Mais même ce réact. ne permet pas de déceler avec certitude la présence de 25 % d'huile d'abricotier ou de pêcher dans l'huile d'amandes. — *Analyst*, 1904, 29, 105-8; Avril. [2/12*]. Londres. (*Willenz.*)

L.-M. Nash, *Sur le suif végétal de Chine.* Le suif végétal de Chine provient des graines du *Sapium sebiferum* (*Stillingia sebifera*). L'échantillon examiné par l'aut. avait. à 15°, une viscosité égale aux 2/3 env. de celle de l'huile de navette (colza); il ne donnait pas de dépôt de stéarine à 0°, et, étalé en couche mince sur une plaque de verre, il était entièrement solidifié au bout de 6 jours. Voici ses constantes physiques et chimiques. $D_{15,5}^{15,5} = 0,9395$; ac. gras libres (en ac. oléique)



3,1 %; mat. non saponifiables 0,44 %; ind. de saponification 277; ind. d'iode (HÜBL) 160,7; ind. d'iode des ac. gras 165; ind. d'HEHNER 94,4; ac. gras insol. 93,96 %; $[\alpha]_D$ dans le tube de 100mm. — 4°: ind. de réfraction (butyromètre de ZEISS) à 20°C, 89,1; ind. de réfraction à 20°C, 1,4835. Par le repos, les ac. gras se séparent en une portion solide et une portion liq. — *Analyst*, **1904**, **29**, 110-12; Avril [3/2*]. Londres. (*Willenz.*)

M. Pleitzner, *Sur la composition des huiles grasses de l'Aspidium spinulosum*. Les matières grasses de l'extrait éthéré d'*Aspidium spinulosum* sont constituées par l'oléine des acides gras. La partie huileuse de cet extrait renferme en outre la physostérine qui n'existe pas dans les préparations obtenues avec l'*Aspidium Filix max*. Les réactions colorées permettant de caractériser cet alcool sont : coloration jaune avec l'ac. azotique passant à l'orangé par addition d'ammoniaque; en sol. dans le chlf. en présence d'ac. sulfurique, il donne une color. rouge, tandis que l'ac. prend une fluorescence verte. — *Archiv der Pharmazie*, **1904**, 17-24 ; [26/1]. (*H. Leroux.*)

P.-N. Raikow, *Analyse d'une graisse d'ours*. La graisse d'ours fraîche ressemble au lard frais; elle est blanche, claire et presque semi-transparente, à odeur faible, agréable. La graisse non fondue, conservée pendant un an dans une bouteille hermétiquement fermée, devint un peu jaunâtre, en même temps qu'elle acquit une faible odeur de graisse de porc rance. La graisse préalablement fondue n'avait éprouvé, dans les mêmes conditions, aucune modification. La graisse employée pour l'analyse a été fondue à 160°, filtrée à ch. et conservée dans des bouteilles fermées. Ainsi obtenue, elle est légèrement jaunâtre et presque liq. à la t. ord. avec des particules grumeleuses blanches. A 0°, elle ne se solidifie pas encore et constitue une masse visqueuse. Voici ses constantes physiques et chimiques :

	D^{15}	F. des ac. insol.	Indice ac.	Indice d'ester.	Indice d'iode.	Indice Reichert-Meissl	Indice de réfraction à 25°.	Indice de réfraction à 50°.
	—	—	—	—	—	—	—	—
Abdomen......	0,9209	32-32 1/4°	2,2	192,6	98,5	1,66	61,2	53,0
Reins..........	0,9211	30,5-31°	2,2	198,1-198,3	107,4-106,5	1,15	61,2	53,0

Il est probable que l'ours, dont provenait la graisse, avait absorbé une grande quantité de noisettes — *Ch. Ztg.*, **1904**, **28**, 272-73; 16/3. Sofia, Chem. Lab. der Hochschule. (*Willenz.*)

S.-H. Davies et **Mc Lellan**, *Quantité de beurre de cacao contenue dans les fèves de cacao*. Selon les aut., les fèves de cacao renferment, en moyenne, 54,44 % de beurre, soit env. 5 % de plus que ne l'ont constaté HEISCH (*Analyst*, **1**, 142) et ZIPPERER (*Untersuchungen über Kakao*, **1887**). — *J. Soc. Ch. Ind.*, **1904**, **23**, 480-82 ; 16/5, [18/4*]. Section d'Yorkshire, Bradford. (*Willenz.*)

G. Fendler, *Sur une margarine uniquement préparée à l'aide de beurre de coco*. L'aut. a eu l'occasion d'examiner un prod. nouveau, d'origine allemande, nommé *césarine, beurre végétal garanti pur*. Au point de vue de la couleur, de l'aspect et de l'odeur, il ressemblait au beurre naturel, si ce n'est qu'il était plus dur. L'analyse chimique a donné les résultats suivants : eau 12,60 %; résidu sec 87,40 %; non graisses anhydres 3,12 %; mat. protéiques 0,28 %; mat. minérales 2,37 %; chlorure de sodium 2,22 %; ac. phosphorique total 0,043 %. La graisse filtrée présentait les constantes suivantes : F. 25,0° C; point de solidification 16° C; indice REICHERT-MEISSL 8,4; indice de saponification 258,8. Absence d'huile de sésame et de matières de conservation. Ce prod. n'est en somme qu'une margarine uniquement prép. à l'aide de beurre de coco et sans lait (absence de lactose). Il était additionné de jaune d'œuf. — *Apoth. Ztg.*, **1904**, **19**, 422 ; 8/6. Berlin, Pharm. Inst. der Universität. (*Willenz.*)

Henseval, *La dessiccation des acides gras insolubles et fixes*. La dessiccation par la chaleur augm. le p. par oxydation des ac. gras non saturés et en même temps dim. le p. par volatilisation. Il faut éviter une dessiccation trop longue. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), **1904**, 121-122; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Kreis et **A. Hafner**, *Sur les glycérides d'acides gras se trouvant naturellement ou préparées synthétiquement en mélange*.— *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, **7**, 641-669; 1/6. Chem. techn. Labor. Univ. Basel. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Henseval, *Des caractères de l'huile d'olive ayant servi à la préparation de conserves d'esprot fumé*. L'huile subit de profondes modifications portant sur l'échauffement sulfurique, l'ind. de réfraction, l'ind. d'iode et la coloration par $HAzO^3$. Ces modif. s'expliquent par la diff. de l'huile du poisson dans l'huile d'olive. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), **1904**, 107-113 ; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P. Lami, *La scission des graisses par fermentation dans la pharmacie*. Les graisses huileuses contiennent une enzyme qui est capable de décomposer les matières grasses en acides gras et glycérine. On peut appliquer ce principe pour la fabrication des savons. — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 385-392; Juin. Forli. (*Rossi.*)

K.-V. Charitschkof, *Sur les substances charbonneuses accompagnant le naphte du Caucase*. Dans certaines localités du Caucase, à Grosnyi, à Tchatma, le naphte est accompagné d'un charbon disposé par couches alternant avec les couches naphtifères. Ce charbon ressemble au lignite brun, mais il contient moins d'eau et est peu hygroscopique. Le charbon de Grosnyi laisse beaucoup de cendres et renferme beaucoup de S; celui de Tchatma est plus pur et contient moins de S et d'Az. La position de ces charbons et diverses particularités indiquent que ce sont des produits de la déshydrogénation du naphte. — L'aut. montre comment cette transformation a pu s'opérer. Il n'est pas

nécessaire d'une haute températ. pour l'obtenir ; à l'usine du chemin de fer de Wladicaucase on a remarqué des dépôts de charbon dans les tuyaux par lesquels s'écoulent depuis longtemps des résidus de naphte à des tempér. voisines de 150°. — Ж., 1903, 35, 695-702. Grosnyi, Lab. du Chemin de fer de Wladicaucase. (*Corvisy.*)

F. Heusler et **D. Dennstedt**, *Sur la présence des éthers sulfuriques neutres dans les pétroles du commerce.* Les aut. ont constaté la présence d'anhydride sulfureux dans les produits de distillation des pétroles. Cet SO^2 provient de la décomposition des éthers qui se forment suivant l'équation suivante dans le traitement des huiles brutes par SO^4H^2 : $SO^4H^2 + 2C^nH^{2n} = SO^4(C^nH^{2n}+1)^2$. Les essais entrepris pour doser SO^4H^2 à l'état de sulfate d'aniline n'ont donné aucun résultat, car, pour que la réaction soit totale, il faut chauffer à 150-160°, et à cette t. la plus grande partie du sulfate formé se décompose ; il faut employer des bases pyridiques. Les quantités de SO^4H^2 varient dans de fortes proportions : les échantillons en renfermant de fortes proportions brûlent mal et la mèche de la lampe charbonne beaucoup. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 264-265 ; 26/2. (*L. François.*)

G. Lunge et **V. Krepelka**, *Recherches sur l'asphalte.* Les aut. ont examiné neuf variétés d'asphalte naturel, quatre variétés d'asphalte de pétrole et deux variétés de goudron. Il n'y a, pour ainsi dire, pas de différences quantitatives entre les asphaltes naturels et les asphaltes de pétrole, mais les goudrons s'en écartent considérablement. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 177-80; 24/2. (*Willenz.*)

Explosifs, allumettes

L.-W. Dupré, *Réduction des matières employées dans la fabrication des explosifs.* L'aut. décrit l'action excercée sur les explosifs par la réduction des matières employées à leur prép. Pour obtenir une combustion incolore des picrates, notamment du picrate d'ammonium, il est nécessaire de l'employer à l'état de très grande division. L'aut. obtient du picrate d'ammonium sous forme de grains très fins, en versant rapidement une sol. conc. et ch. de picrate sur la glace pilée ou la neige. Il faut agiter constamment et filtrer aussitôt. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 358-59 ; 13/4. (*Willenz.*)

L.-W. Dupré, *Mélange des matières employées dans la fabrication des explosifs.* L'aut. passe en revue les proc. utilisés à mélanger les matières employées à la fabrication des explosifs, décrit leur action sur ces derniers et signale les précautions à prendre. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 594-95 ; 22/6. (*Willenz.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

E. Murmann, *Menues observations de laboratoire.*

Décomposition de l'acide chlorhydrique. — La lumière solaire provoque, à la longue, la décomp. de HCl, avec mise en liberté de Cl ; l'ac. conservé à l'obscurité ne subit aucune altération.

Solubilité de l'oxyde, de l'hydrate et du carbonate de cuivre dans l'ammoniaque. — L'ammoniaque ne dissout que partiellement l'hydrate cuivrique, mais on obtient une dissolution complète en ajoutant à l'ammoniaque la moitié env. du poids de l'hydrate de carbonate d'ammonium ou d'un autre sel ammoniacal. L'oxyde cuivrique calciné ne se dissout que difficilement et lentement dans l'ammoniaque ; il s'y dissout complètement en présence d'un sel ammoniacal.

Sel potassique et sel sodique de l'acide β-pyridinesulfonique. — Le sel potassique forme, dans une solution aq. ch., des aiguilles plates, légèrement jaunâtres, anhydres. Le sel sodique est constitué par de grandes tables rectangulaires, légèrement jaunâtres, à 1 mol. 1/2 d'eau de cristallisation, qui part entièrement à 130° C. Les deux sels alcalins sont sol. dans l'eau.

α-Phénylquinoléine. — Eb. non corrigé 361° C, corrigé 363° C ; F. 84° C ; point de solidification 80-81° C. L'α-phénylquinoléine se dissout difficilement dans l'éth. pétr. fr., plus facilement dans le solvant ch. ; elle est difficilement soluble dans l'alc. fr., plus facilement dans l'alc. ch. ; elle se dissout facilement, déjà à fr., dans le bzn., l'acétate d'éthyle, l'acétate d'amyle, l'éth., l'acétone et le CS^2. Ce corps présente une assez forte luminescence.

m-Trinitrocrésol. — F. du prod. tout à fait pur, recristallisé plusieurs fois dans l'eau et le chlf., est de 109°,5 C et non 106° C., comme on l'admet. — *Oest. Ch. Ztg.*, 1904, 7, 272-73 ; 15/1. (*Willenz.*)

O. Kühling, *Tétroxalate de potassium, comme substance type pour la titrimétrie.* Il y a quelque temps, l'aut. (*Z. angew. Ch.*, 1903, 16, 1030) a indiqué qu'on peut obtenir le tétroxalate de potassium de la comp. constante $C^2O^4HK + C^2O^4H^2 + 2H^2O$ en recristallisant deux à trois fois dans l'eau ch. le prod. obtenu par le proc. de Meincke, en refroidissant rapidement les petits cristaux et les desséchant à l'air. Lunge (*Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 195, 225, 265) prétend que le prod. ainsi obtenu renferme plus d'eau que ne le permet la form. ci-dessus. L'aut. critique les proc. de contrôle employés par Lunge, et, ayant fait de nouveaux essais, il maintient qu'on obtient par sa méthode du tétroxalate répondant exactement à la comp. $C^2O^4HK + C^2O^4H^2 + 2H^2O$. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 596 et 612 ; 22/6 et 25/6. Berlin, Technol. Inst. d. Universität. (*Willenz.*)

J. König et **H. Krüss**, *Contribution à la fixation du degré de trouble et de l'intensité de coloration des liquides au moyen du diaphanomètre.* — *Z. Untersuch. d. Nahrungs-u G. Mittel*, 1904, 7, 587-590 ; 15/5. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

V. Edwards, *Notes sur l'analyse rapide du sol.* L'aut. indique la marche suivante des opérations, après prélèvement de l'échantillon et broyage.

Dosage de H^2O. — Sur 5gr. pendant 5h. au bain-marie.

Matières organiques. — Perte de poids par ignition sur 5gr. pendant 5h. à la lampe ARGAND et 1/2h. au bec BUNSEN.

PO^4H^3. — On chauffe doucement 10gr. avec 20cc. d'HCl, évapore à sec au b.-m. Reprend avec 10cc. d'acide et filtre la mat. insol. Après refroid., on ajoute la solut. nitrique de molybdate d'AzH^3, on laisse reposer 28h., on filtre le ppté jaune, on lave avec H^2O, dissout dans AzH^3 dilué et chaud, évapore à siccité et pèse dans une capsule en Pt.

Fe et Al. — Dans une analyse rapide, on les pèse ensemble. L'échantillon desséché est traité par HCl, évaporé plusieurs fois à sec pour insolubiliser SiO^2. On pptc Al et Fe par AzH^3. On redissout le ppté dans HCl et ppte de nouveau par AzH^3 pour éliminer CaO.

CaO. — On le dose par l'oxalate d'AzH^3.

Potasse. — On la détermine par la méthode TATLOK en traitant 10gr. par 10cc. d'HCl, évapore à sec, filtre, évapore le filtrat, dissout dans l'eau chaude et HCl, filtre et ppte par $PtCl^4$.

Azote. — Se dose par la méthode de KJELDAHL sur 10gr. — *Ch. N.*, 1904, 89, 183-184; 15/4. (*Laurent.*)

Chapman Jones, *Recherche des chlorures en présence des bromures.* Les méthodes préconisées reposent soit sur l'élimination du Br et recherche de Cl, soit en les pptant tous deux à l'état de sels d'Ag et dissolvant le ClAg. Dans le premier cas, la séparation n'est jamais complète; dans le deuxième cas, il n'y a aucune perte; seulement le résultat est tj. positif et la difficulté consiste à reconnaître si le trouble est dû au Cl ou au Br. L'aut. a employé avec succès une sol. saturée aq. de bicarbonate d'AzH^3, qui a l'avantage d'être mieux définie qu'une sol. d'AzH^3 ou de CO^3Am^2, et c'est pourquoi elle agit différemment sur les deux sels d'Ag. Si une telle solut. de bicarbonate est versée sur le filtre contenant AgCl, le filtrat donnera un ppté par acidification avec $HAzO^3$. AgBr ne donne rien. Si les sels d'Ag restent en contact qq. minutes avec le réactif, le chlorure donnera un ppté plus fort par $HAzO^3$, tandis que ce traitement appliqué aux bromures, même pendant une 1/2h., reste sans résultat. Il est nécessaire que la solut. de bicarbonate ne soit pas trop vieille. — *Ch. N.*, 1904, 89, 229; 13/5. (*Laurent.*)

Bousfield, *Note sur l'inexactitude de la détermination de l'ozone dans les gaz non dissociés par la température.* L'essai à IK est suffisamment exact pour la plupart des cas, mais n'est pas satisfaisant pour un travail exact, car une erreur de 5 % est souvent obtenue avec une solut. légèrement alcaline et une erreur de 1 à 2 % avec une solut. acide. La détermination de l'ozone en poids en employant des globes en verre a pour cause d'incertitude la condensation de l'humidité sur le verre. L'aut. recommande une mesure en volume. On fait passer le gaz sur une substance telle que l'amiante platinée, capable de transformer l'ozone en O. La mesure des gaz obtenus donne l'augmentation de volume due à la dissociation de O^3 en O. Du chiffre obtenu, on peut calculer la teneur en ozone. — *Electro-Chem. and Metallurgist*, 1904, Avril. (*Laurent.*)

W. Esch et F. Balla, *Dosage du soufre libre dans le sulfure d'antimoine pour fabrication du caoutchouc.* Pour doser le soufre libre dans le soufre doré d'antimoine, on a l'habitude de soumettre le prod. en question à l'action extractive du sulfure de carbone. WEBER (*Gummi-Ztg.*, 1902, 17, 181) cependant prétend que cette extraction ne suffit pas, le pentasulfure d'antimoine se dédoublant plus ou moins, sous l'action du sulfure de carbone, en trisulfure et en soufre libre. On sait qu'à ch. le pentasulfure d'antimoine se dédouble en trisulfure et en soufre libre, mais on peut se demander si une décomp semblable peut avoir lieu à la t. du Eb. du CS^2. Or, il résulte des essais de l'aut. que seul le sulfure de carbone se prête au dosage du soufre libre dans le soufre doré d'antimoine des fabriques de caoutchouc. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 595-96; 22/6. (*Willenz.*)

S.-S. Knight, *Méthode rapide pour la détermination du soufre total dans le fer par dégagement.* On mélange 2gr. de l'échantillon avec 1gr. de poudre de fer le plus pur obtenu par réduction à l'hydrogène et dont on a déterminé la teneur en soufre; on met dans un creuset de porcelaine, puis on couvre avec le fer réduit et par-dessus un petit disque de papier à filtre; on met le couvercle et on chauffe au chalumeau pendant 10 minutes, puis on laisse refroidir et on place le contenu du creuset dans un appareil à dégag. avec HCl, on absorbe les gaz qui se dégagent dans une sol. ammoniacale de chlorure de cadmium que l'on titre ensuite à l'iode. Les résultats obtenus sont identiques à ceux que fournit la méthode par pesées. — *Am.*, 1904, 32, n° 1, 84-85 ; Juillet. (*E. Theulier.*)

J. Ceruti, *Recherche et dosage des impuretés et des sophistications dans les soufres du commerce.* L'aut. propose de dissoudre le soufre dans l'aniline à chaud, peser le résidu insoluble, et ppter le soufre en traitant la sol. par HCl. — *Boll. Chim. Farm.*, 1904, 43, 421-424 ; Juin. (*Rossi.*)

K.-K. Jarvinen, *Sur le dosage de l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésium.* Le proc. de dosage de l'ac. phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésium donne des résultats peu satisfaisants en présence de sels ammoniacaux (NEUBAUER, *Fr.*, 1894, 33, 362). Il est nécessaire que l'ac. phosphorique se ppte sous forme de biphosphate ammoniaco-magnésien par un excès de sel magnésien, en absence d'un grand excès d'ammoniaque. Pour obtenir ces conditions, l'aut. opère de la manière suivante :

On rend la solution phosphorique légèrement ammoniacale, en se servant, le cas échéant, de lacmoïde comme indicateur. Avec une solution contenant 0gr.,2 P^2O^5 par 100cc., un excès de 2cc. AzH^3 à 2,5 % ne gêne pas. On laisse couler la solution neutralisée, lentement et en agitant, dans un récipient contenant un mélange parfaitement neutre de $MgCl^2$ et AzH^4Cl. Pour 0gr.,2 P^2O^5, on a besoin de 10cc. d'un mélange de 102gr. $MgCl^2$ et 53gr. AzH^4Cl par l. Le ppté se forme lentement, à l'état de gros cristaux et absorbe l'ammoniaque libre, de sorte qu'après la pptation le liq. ne sent plus l'ammoniaque. S'il n'en est pas ainsi, la solution primitive était trop fortement ammoniacale et il serait à



craindre que le ppté renferme du triphosphate, d'où résultats trop forts. — *Fr.*, 1904, 43, 279-82; Mai. Helsingfors, Agrikultur Chem. Lab. d. Universität. (*Willenz.*)

T.-C. Cloud, *Dosage de petites quantités d'arsenic dans les minerais de cuivre et les produits métallurgiques.* On traite 2gr. de minerai finement pulvérisé par 20-30 gouttes d'ac. sulfurique conc., on ajoute une quantité suffisante d'ac. nitrique et on fait digérer au b.-m., jusqu'à complète décomposition. On évapore alors jusqu'à apparition de vapeur d'ac. sulfurique, on reprend par l'eau, chauffe et filtre. Le filtrat est soumis à l'électrolyse. On chauffe la solution et l'anode jusqu'à complète dissolution du dépôt anodique et on concentre à env. 5-10cc. qu'on verse dans un app. de MARSH et on pèse le miroir arsénical pur. Il va sans dire que tous les réact. employés doivent être exempts d'arsenic. — *J. Soc. Ch. Ind.*, 1904, 23, 524-25; 31/5. [2/5*.] Section de Londres. (*Willenz.*)

H.-J.-S. Sand et J.-E. Hackford, *Dosage électrolytique de faibles quantités d'arsenic.* Une supertension élevée de la cathode est nécessaire pour la réduction de l'ac. arsénique en arsenic métallique; il est préférable ainsi d'employer le plomb, le zinc et probablement le mercure à la place du platine. La production du trihydrure d'arsenic en partant des arséniures s'accomplit plus rapid. avec des cathodes en platine qu'avec celles en cuivre. Les électrodes de plomb sont préférables à celles en platine pour doser de faibles quantités d'arsenic. L'addition, sauf dans le cas de mercure d'acétate de plomb ou de sulfate de zinc, empêche les erreurs dues à la présence de métaux étrangers. La quantité d'arsenic appréciable en sol. alc. d'arséniates et d'arséniures est de 30 % plus grande qu'en sol. ac. quand on fait usage des cathodes de plomb et de zinc, celles de platine ne valent rien. — *Proc.*, 1904, 20, 123, 30/5. (*Ed. Salles.*) 6

T. Macara, *Méthode rapide et exacte pour le dosage volumétrique de l'acide carbonique.* Méthode basée sur le fait que $BaCO^3$ se comporte vis-à-vis le méthylorange comme un alcali. L'app. nécessaire consiste essentiellement en un ballon A surmonté d'un tube à entonnoir et muni d'un tube adducteur et un flacon absorbeur B pourvu d'un tube adducteur et d'un entonnoir de sûreté. Les réact. nécessaires sont une solution sat. à fr. de $Ba(OH)^2$, ac. chlorhydrique N/2 ou N/10, ac. chlorhydrique dil. (1 : 5). phénolphtaléine et méthylorange. On procède de la manière suivante : La prise d'essai, équivalente à 2gr.,5 de $CaCO^3$ au plus, est introduite dans le ballon A et on y ajoute une quantité suffisante d'eau. Dans le ballon B, on verse un très grand excès de $Ba(OH)^2$, additionné de 2-3 gouttes de phénolphtaléine. On réunit A et B et on verse dans A un excès d'ac. (HCl ou H^2SO^4) et on porte peu à peu à l'ébullition, en agitant souvent et fortement A. Aussitôt que tout le CO^2 a passé, on surmonte le tube adducteur de B d'un entonnoir et on y verse HCl dil. de manière à neutraliser toute la $Ba(OH)^2$ libre. Ce point atteint, on y ajoute 2-3cc. $Ba(OH)^2$ jusqu'à réact. alcaline et on agite bien. On neutralise l'excès de $Ba(OH)^2$ par HCl N/2 ou N/10, on ajoute 2-3 gouttes de méthylorange et on titre $BaCO^3$. — *Analyst*, 1904, 29, 152-54; Mai. (*Willenz.*)

J.-Mc Dowall, *Détermination volumétrique du cyanogène.* Quand la sol. bleue produite par addition d'AzH^3 à un sel cuivrique est additionnée à une sol. de CAzK, la couleur disparaît jusqu'à ce qu'une certaine qtté de la sol. colorée soit ajoutée; alors la solut. cesse d'être décolorée. Comme la coloration est intense, une telle liqueur titrée peut servir pour la détermination volumétrique du CAz en présence de chlorures. On prépare la sol. titrée en dissolvant 25gr. de $CuSO^4$ dans un flacon d'un lit. dans environ 1/2 d'eau, puis on ajoute AzH^3 jusqu'à obtenir une liqueur bleu clair; on amène alors à un lit. La solut. est titrée en pesant 0gr.,5 de CAzK chimiquement pur; on les dissout dans 100cc. d'eau et ajoute 5cc. d'AzH^3. La sol. bleue est versée en agitant jusqu'à ce que la couleur disparaisse lentement, puis alors goutte à goutte. Le point final est très net, surtout sur un fond blanc. Cette méthode a l'avantage d'être meilleur marché que celle à l'Ag et le terme final coloré est un avantage essentiel sur la formation du ppté. — *Ch. N.*, 1904, 89, 229; 13/5. (*Laurent.*)

N. Tarugi, *Nouvelle méthode pratique pour le dosage du potassium.* La méthode proposée par l'aut. se fonde sur l'action d'une sol. titrée de persulfate de sodium sur les sol. de sulfate de potassium; il ppte le persulfate de potassium, dont la quantité peut être établie en titrant de nouveau le persulfate dans le liquide séparé du ppté. Toutefois le persulfate de potassium n'est pas complètement insol.; il est donc nécessaire de corriger les résultats des déterminations. Dans ce but, l'aut. a calculé les coefficients de solubilité du persulfate de potassium dans l'eau et dans quelques solut. salines de 0° à 40°.

La méthode donne des résultats satisfaisants, lorsque l'on a soin d'ajouter au liquide un cristal très petit de persulfate de potassium pour provoquer la cristallisation. — *G.*, 1904, 34, [1], 324-341; 14/5. Pise, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

D. Sidersky, *Unification des méthodes de dosage de la potasse.* Note de laquelle il ressort que l'emploi de la méthode de dosage à l'état de chloroplatinate et de celle au perchlorate donnent des résultats également exacts. Pour ce qui est de la première méthode, l'aut. recommande le facteur 0,3056 comme multiplicateur de K^2PtCl^6 (FRESENIUS), plutôt que tous autres proposés. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 207; Juin. (*G. Reverdy.*)

L. Duparc et **A. Leuba**, *Sur l'analyse quantitative de la chromite.* La désagrégation se fait au CO^3Na^2 au creuset de platine sur 0gr.,3 au plus et en 8 heures minimum. Le creuset est plongé dans l'eau froide et lavé à fond. La liqueur est traitée par HCl dans un becher jusqu'à dissol. de Fe^2O^3. On transvase dans une capsule et on insolubilise la silice par évaporation et on la pèse comme d'ordinaire. Cr, Fe et Al sont pptés par l'AzH^3. dont on chasse l'excès. On lave, puis on filtre; le filtratum contient Ca et Mg. Les trois oxydes sont désagrégés par CO^3Na^2. Reprenant par l'eau, le fer reste à l'état Fe^2O^3; on le dose par redissolution et pptation par AzH^3, Cr et Al sont à l'état de

dissolution ; on acidule par AzO^3H sans excès. De cette sol., l'alumine est pptée par AzH^3, puis le chrome l'est soit à l'état de chromate de plomb, soit sous celui d'hydrate. — *A. ch. anal.*, **1904, 9,** 201-203 ; Juin. (*G. Reverdy.*)

A. Hollard, *Dosage iodométrique du fer à l'état ferrique.* Réclamation de priorité relative à ce procédé de dosage décrit par MM. NAMIAS et CARCANO. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 220 ; Juin. (*G. Reverdy.*)

H. Cantoni, *Analyse des ferrosiliciums.* On fond, dans une capsule de cuivre, $0^{gr},50$ environ de ferrosilicium avec 7 à 8^{gr} de peroxyde de sodium. Lorsque toute la masse est en fusion, on refroidit brusquement et on laisse en contact avec l'eau distillée. On lave à l'eau, on acidule par HCl et on évapore à siccité. Cette opération est répétée, puis on dose la silice. Le cuivre provenant de l'attaque de la capsule est éliminé par H^2S; les métaux sont dosés à la façon ordinaire. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 203 ; Juin. (*G. Reverdy.*)

Southerden, *Séparation du Fe et Cr au moyen du nitrate de K fondu.* La méthode repose sur l'oxydation du Cr au moyen de $KAzO^3$ et $KHSO^4$. Au lieu de fondre avec $KHSO^4$, d'ajouter $KAzO^3$ et d'élever ensuite la t., on emploie $KAzO^3$ comme fondant et on ajoute $KHSO^4$ comme agent décomposant. L'oxydation est plus rapide et donne une masse bcp. plus fusible. Le ppté contenant les oxydes de Fe et Cr est versé dans un vase et chauffé doucement au bunsen jusqu'à dessiccation complète. Il est versé dans un tube à essai et chauffé avec $KAzO^3$, puis on ajoute $KHSO^4$ anhydre ; on chauffe jusqu'à dégag. de fumées rouges. On ajoute H^2O, neutralise par AzH^3. Le Cr se dissout comme chromate et laisse Fe et Al. La méthode exige qq. minutes en partant du ppté humide. — *Ch. N.*, 1904, 89, 183 ; 15/4. (*Laurent.*)

Ch. Coffignier, *Procédé de dosage du bleu de Prusse.* Se basant sur les deux réactions déjà décrites par lui, solubilité du bleu dans les alcools gras en milieu chlorhydrique et pptation par l'eau. l'aut. décrit la méthode de dosage suivante : On traite à l'ébull. 2^{gr} du corps par 100^{cc} d'un mélange à vol. égaux d'alcool propylique et d'HCl. La sol. jaune brun est pptée telle quelle si la charge est passée en sol. ; et dans le cas contraire on filtre et on ppte 100^{cc}. Cette pptation se fait par addition d'eau distillée. Le lavage à l'eau n'est pas pratique, la filtration se faisant mal ; on lavera donc à l'eau une fois, puis ensuite à l'alcool. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 204; Juin. (*G. Reverdy.*)

O. Foerster, *Sur la séparation du manganèse.* Dans le cours d'analyses de sols et de cendres, l'aut. a constaté que les pptés calcinés de chaux et surtout de pyrophosphate de magnésium étaient souillés par la présence de manganèse, même si ce dernier était ppté par le persulfate. La pptation du manganèse dans les solutions de sols et de cendres n'est jamais complète : elle est toujours fortement entravée par la présence d'ac. phosphorique et cela, semble-t-il, d'autant plus fortement qu'il y a plus d'ac. phosphorique. Il y a notamment form. de manganates ou de permanganates. Il est donc recommandable de débarrasser les solutions, dès le début, de l'ac. phosphorique qu'elles renferment, avant de ppter le Mn. On y parvient, au point de vue de l'analyse des sols et des cendres, en pptant l'ac. phosphorique sous forme de phosphate mercureux ou de phosphate stannique : ou bien, lorsqu'il s'agit de doser tous les éléments, à l'état de phosphate de plomb ou par le molybdate d'ammonium. On pptera, autant que possible, le Mn en solution ammoniacale par l'eau oxygénée. Il n'est pas exact, comme le prétend RUPP (*Fr.*, **1903, 43,** 732), que la présence de grandes quantités de sels ammoniacaux empêche partiellement la pptation du Mn par le persulfate. — *Ch. Ztg.*, **1904, 28,** 457-59 ; 11/5. Dahme, Landwirtschaftliche Versuchsstation (*Willenz.*)

MATIÈRES ALIMENTAIRES ET FALSIFICATIONS

Mlle K.-I. Williams, *Composition chimique des aliments végétaux cuits.* L'aut. a choisi un certain nombre d'aliments végétaux (choux de Bruxelles, rhubarbe, lentilles, asperges, pois, artichauts, macaronis, brocolis, etc.), récoltés à maturité parfaite, puis les a fait bouillir dans de l'eau non distillée, telle que celle qui sert à l'alimentation de la ville de Bristol. Puis, l'aut. a fait l'analyse de ces aliments cuits et il en donne les résultats sous forme de tableaux. — *Am. Soc.*, **1904, 26,** n° 3, 244-52 ; Mars. Clifton, Bristol. (*L.*)

P. Schweitzer, *Recherches sur les corps appelés fibres et hydrates de carbone dans les matières alimentaires et essais de détermination de leurs composants.* — *Am. Soc.*, **1904, 26,** n° 3, 252-262 ; Mars. Columbia. (Mo.), Univ. of Missouri. (*L.*)

J. Hanus, *Contribution à la connaissance des diverses espèces de cannelle.* Dét. des espèces basée sur la teneur en aldéhyde. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel,* **1904, 7,** 669-672 ; 1/6. Böhm. Techn. Hochschule Prag. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Fleurent, *Sur le gluten du blé.* Des blés qui contiennent une même quantité de matières azotées totales peuvent avoir une teneur en gluten différant de 1,3 à 1,82 %. Inversement des blés contenant la même proportion de gluten peuvent avoir une richesse en matières azotées différant de 0,4 à 3,26 %. Cette variation est due pour la plus grande partie à la différence entre les proportions d'enveloppes et de germes contenus dans les diverses variétés, différence qui peut atteindre 6 % du poids total. Elle s'atténue lorsque les blés présentent une richesse supérieure à 10 % de gluten. Pour la recherche des blés destinés à donner satisfaction à la fois à la boulangerie et à l'agriculture, le dosage de l'azote total est insuffisant; il doit être remplacé par le dosage du gluten sur lequel repose

la valeur industrielle des produits allant à la mouture. — *Bl. sucr. et dist.*, 1904, 21, 766-769; Janvier. (*E. Sellier.*)

K. Micko, *Recherches sur les corps xanthiques dans les extraits de viande, de levure, etc. II. Les corps xanthiques des extraits de levure.* L'adénine constitue la majeure partie des corps xanthiques contenus dans les extraits de levure; viennent ensuite, par gradation décroiss. de quant., la guanine, l'hypoxanthine, et enfin la xanthine. L'aut. admet encore la prés. d'autre subst. en quant. accessoires; la carnine n'a pas été trouvée. Un grand tableau dichotomique donne la marche systém. de la recherche, et constitue un document important pour des trav. analogues. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 7, 257-270; 1/3, Staatl. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Bonn, *Utilisation du lait dans l'alimentation publique.* Consid. hyg. et dispositions législatives en Allemagne, Angleterre et Belgique. — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 368-372; 30/5. Lab. munic. Lille. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

BACTÉRIOLOGIE, HYGIÈNE, DÉSINFECTION

B. Gosio, *Sur la décomposition des sels de tellure par les microorganismes.* Les microorganismes qui agissent sur les composés d'arsenic décomposent aussi quelques sels de tellure: mais, dans ce cas, l'action est beaucoup plus rapide. L'aut. a étudié les sol. alcalines diluées de tellurite de potassium, et il a trouvé qu'elles sont décomposées par plusieurs espèces de *Schizomycètes* et d'*Hyphomycètes*, avec séparation d'une substance brune. Les sels dans lesquels le tellure est la base sont beaucoup plus résistants.

L'action des microorganismes sur les composés de tellure peut servir à déceler la présence des bactéries, et peut-être pour s'assurer de la désinfection des substances et de la stérilisation des sérums. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1904, [5], 13, [1], 422-427; 24/4. Rome, Lab. bactériologique de la Santé publ. (*Rossi.*)

G. van Iterson, *Recherches d'acclimatation faites avec les bactéries dénitrifiantes.* L'aut. a cherché à dim. ou à suppr. le contact de l'air dans les processus : 5C (de subst. org.) $+ 4KAzO^3 + 2H^2O = 4KHCO^3 + 2Az^2 + CO^2$, et 3C (de subst. org.) $+ 4KAzO^3 + H^2O = 2KHCO^3 + K^2CO^3 + 2Az^2$. On peut réussir par ensemenc. succ. avec *B. Stutzeri, denitroflurescens et vulpinus.* La dénitrific. se produit non seulem. dans le sol et dans le fumier, mais aussi dans l'eau des rivières et des égouts. De très faibles quant. de bact. dénitrif. peuvent déc. de grandes quant. de nitrates avec dégag. d'Az. L'action comb. de la nitrif. et de la dénitrif. joue un rôle important dans l'autoépur. du sol et de l'eau. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenk.*, 2e *Abt.*, 1904, 12, 106-115; 27/5. Bakteriol. Inst. polytechn. Schule Delft. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C. Barthel, *Influence de l'aération dans la fermentation lactique.* L'aération retarde la fermentation lact. du lait, quand cette ferm. se prod. par des bact. du groupe *Bact. acidi lactis.* Le ralentissement augm. avec l'abaissement de la t. du lait pendant la ferm. — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 294-301; 15/4. Lab. bact. de la Akt. Separator, Hamra, Suède. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Nathan, *Sur l'action des métaux sur les liquides en fermentation.* L'argent neuf, Cu, Zn, le laiton, le bronze et la fonte sont nuisibles aux fermentations; Sn, Pb, sont des poisons de force moyenne; le fer poli, Ag, Ni, Au, Sn poli, le fer blanc, Al, Ni et plusieurs alliages sont inactifs. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, 2e *Abt.*, 1904, 12, 93-94; 14/5. Gährungsphysiol. Lab. Zürich. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W. Omelianski, *Sur les transformations histologiques et chimiques de la tige du lin sous l'influence des microbes de la fermentation pectique et cellulosique.* La quant. de cellulose reste constante après le rouissage, et elle dim. considérablement par la fermentation cellulosique. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, 2e *Abt.*, 1904, 12, 33-43; 14/5. Kais. Inst. Experim. Med. St-Pétersbourg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE AGRICOLE

Eug. Charabot et **G. Laloue**, *Recherches sur le mécanisme des composés odorants chez la plante.* La tige est un peu moins riche en eau que la feuille. L'huile essentielle prend naissance avec le plus d'activité au début de la végétation. L'essence de tiges est moins sol. que l'essence de feuilles. En résumé, les recherches des aut. montrent qu'une partie des composés odorants se transporte de la feuille vers la tige. — *C. r.*, 1904, 138, 1229-1231; [16/5*]. (*A. Granger.*)

P. Buttenberg et **F. Tetzner**, *Contribution à la connaissance du lait de chèvre.* Les moyennes des dernières anal. pour le lait aux diverses périodes de la journée sont : le matin, $D^{15} = 1{,}0293$, graisse $= 3{,}15$ %, extrait dégraissé $= 8{,}21$ %; le soir, $D^{15} = 1{,}0288$, graisse $= 3{,}77$ %, extrait dégraissé $= 8{,}22$ %; le lait total donne : $D^{15} = 1{,}02905$, graisse $= 3{,}46$ %, extrait dégraissé $= 8{,}215$ % — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 7, 270-272; 1/3. Staatl. hyg. Inst. Hamburg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Marcas, *Contribution à l'étude des laits à ascension lente.* Les laits paresseux sont plus riches en cendres, en ac. phosphorique et chaux que les laits actifs. Les laits riches en beurre devien-

nent réfractaires à l'écrémage spontané et lents à l'écrémage centrifuge au début de l'hiver au moment du changement de régime alimentaire des vaches. — *Rev. gén. du lait*, **1904**, **3**, 361-368; 30/5. Inst. agric. de l'Etat, Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C. Huyge. *La poudre de lait préparée à la laiterie coopérative d'Oostcamp.* Analyses: la solubilité de la poudre est parfaite à 70-80°. La conserv. est parf.; la présure coagule en flocons légers et le beurre s'extrait facilement. Les bact. sont détruites, et le faible goût de cuit disp. par add. de 5gr de sucre par litre de lait régénéré par 140 à 175gr. de poudre par l. d'eau. — *Rev. gén. du lait*, **1904**, **3**, 400-402; 15/6. Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W. Winkler, *L'état actuel de la question de la maturation des fromages.* Etude bibl. d'ensemble comprenant les fromages durs dans ce premier art. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, **1904**, **12**, 97-105; 28/5. Vienne. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Gérard et **Delhalle**, *De la présence de fécule dans les beurres de ferme par suite de l'emploi de pommes de terre pour l'alimentation.* — *Bl. surveillance* (Bruxelles), **1904**, 88-89; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde*).

J. Vanderplancken et **A.-J.-J. Vandevelde**, *De la présence de fécule dans les beurres de laiterie par suite de l'emploi des ferments féculés.* — *Bl. surveillance* (Bruxelles), **1904**, 89; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

P. Petit, *Action de la chaleur et de l'acidité sur l'amylase.* Le chauffage des infusions de malt donne lieu à un dégagement de gaz, beaucoup plus grand qu'avec une infusion bouillie, refroidie et sat. d'air par agitation. Une infusion de malt dans l'eau alcalinisée par NaOH fournit un liq. filtré à réact. faiblement alcaline dont l'activité saccharifiante et liquéfiante peut être augmentée par addition de très faibles doses d'ac. lactique, par exemple. Il se forme un louche, à partir d'une certaine dose, louche qui disparaît à partir d'une autre acidité. D'autre part, les solut. alcalines s'acidifient peu à peu par développement bactérien. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1231-1233; [16/5*]. Nancy, Inst. Chim. (*A. Granger.*)

Neumann-Wender, *La catalase de la levure.* Trad. d'un art. paru dans la *Chem. Zeitung*, **1904**, n° 24. — *A. brasserie*, **1904**, **7**, 217-222; 25/5. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Maurice Nicloux, *Sur un procédé d'isolement des substances cytoplasmiques.* Ce procédé s'adresse aux cellules végétales, il s'applique particulièrement bien aux cellules de l'albumen des graines contenant comme substances de réserve: de l'aleurone, de l'huile, de l'amidon. En partant de la semence de ricin dans laquelle l'albumen est constitué par de grandes cellules polyédriques, gorgées de grains d'aleurone accompagnés de l'huile et d'un cytoplasma granuleux, on arrive à dissocier ces différentes parties constitutives de la cellule en suivant la méthode suivante. La graine de ricin, décortiquée de préférence, est broyée et additionnée d'huile de ricin ou d'huile de coton qui est plus fluide. On filtre et recueille une huile trouble. On centrifuge ensuite et l'on obtient deux couches: la couche inférieure est constituée par les grains d'aleurone, la couche supérieure n'en renferme pour ainsi dire plus et est formée presque uniquement de cytoplasma. On réalise ainsi la séparation des grains d'aleurone et des substances cytoplasmiques. Avec l'orge décortiquée nous arrivons aux mêmes résultats, l'amidon tenant lieu et place d'aleurone. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1112-1114; [2/5*]. (*A. Granger.*)

Maurice Nicloux, *Sur le pouvoir saponifiant de la graine de ricin.* La propriété lipolytique de la graine de ricin est réservée au cytoplasma à l'exclusion de toutes les autres parties de la graine. Le pouvoir lipolytique disparaît complètement lors de la séparation du cytoplasma. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1175-1177; [9/5*]. (*A. Granger.*)

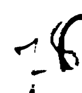
B. Heinze, *Sur la formation et l'utilisation du glycogène par des organismes végétaux inférieurs.* — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, **1904**, **12**, 43-78; 14/5. Halle (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Joseph-H. Kastle et **Elias Elvove**, *Le sulfocyanate et la sulfo-urée comme sources d'azote dans les champignons et les microorganismes.* Les sulfocyanates et la sulfo-urée ne subissent aucun changement dans l'organisme animal. Les aut. étudièrent la croissance des champignons et des microorganismes en sol. nutritives contenant du sulfocyanate et de la sulfo-urée comme matériaux nutritifs azotés. Le sulfocyanate d'ammoniaque peut servir d'agent d'alimentation, tandis que la sulfo-urée en est incapable. Tandis que le sulfocyanate d'ammoniaque est lentement nitrifié dans le sol, la sulfo-urée n'est pas attaquée par les microorganismes ou tout au moins d'une façon extrêmement faible par rapport au sulfocyanate. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 5, 550-557; Mai. (*E. Theulier.*)

A. Desmoulière, *Sur la présence normale de l'acide salicylique dans un certain nombre de plantes de la famille des Violariées et dans le souci, les cerises, merises.* Etude documentée, de laquelle il ressort que toutes les plantes sus-désignées contiennent l'acide salicylique sous forme d'éther méthylique. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 168-171; Mai. (*G. Reverdy.*)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

IMPRIMERIES CERF.



RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

Nouvelle coupelle en magnésie. Malgré les nombreux avantages que possèdent les coupelles en MgO sur les coupelles en cendres d'os, l'absorption plus lente de la litharge par les premières a des inconvénients, car la litharge peut filtrer et arriver au fond avant d'avoir été absorbée. Il en résulte des pertes et aussi une attaque du moufle. Le 1er inconvénient est peu important et on évite le 2e en plaçant les coupelles sur une couche de MgO. L'emploi de la nouvelle coupelle les supprime tous deux. Elle est en MgO et le fond est muni d'une concavité analogue au creux de la coupelle elle-même, de telle sorte que le fond n'est pas en contact direct avec le moufle; la litharge a le temps de diffuser dans le corps de la coupelle et on peut ainsi éviter la perte de litharge. — *Ch. N.*, 1904, 89, 304 ; 24/6. (*Laurent*).

H.-N. Morse et **J.-C.-W. Frazer**, *Un nouveau four électrique et matériel varié de chauffage électrique pour laboratoires.* Les aut. ayant trouvé un procédé électrolytique pour déposer des membranes semi-perméables, avant de continuer leurs recherches sur la mesure de la pression osmotique, étudièrent d'abord la membrane poreuse qui sert de support à la semi-perméable. Une étude au microscope montra qu'il existe des différences bien marquées dans la structure de la membrane poreuse entre les cellules qui se conduisent bien et celles dans lesquelles il est impossible de développer aucune pression considérable. La raison des défauts de la majeure partie des membranes poreuses est due à l'expulsion trop rapide de l'eau combinée chimiquement pendant la cuisson de l'argile, qui produit de grands canaux à travers la masse. Il était donc nécessaire de trouver une méthode qui permît de régulariser les différentes temp. auxquelles l'argile perd la plus grande partie de son eau. Le four électrique, à résistance de fil de platine, était tout indiqué dans ce cas; celui adopté par les aut. comporte certaines améliorations; la construction très détaillée est donnée en entier dans cet article. Les t. peuvent varier de quantités très faibles de 383° à 967°. Les aut. donnent aussi la description de bains électriques de chauffage à base de graphite. — *Am.*, 1904, 32, n° 2, 93-119; Août. (*E. Theulier.*)

Th.-W. Richards, *L'étalon métrique de volume.* L'aut. propose d'adopter comme étalon métrique de volume le millilitre au lieu du centimètre cube, qui en diffère légèrement. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 4, 13-414; Avril. Cambridge (Mass.), Chem. Lab. of Harvard College. (*L.*)

D.-D. Jackson, *Appareil pour déterminer directement le poids spécifique du ciment.* L'app. consiste essentiellement en un matras d'ERLENMEYER en verre épais, muni d'un entonnoir-bouchon usé à l'émeri; il jauge exactement 200cc.. Au-dessus de ce matras, est suspendue une cuvette graduée, de 23cm. de longueur et d'un diamètre interne de 0cm.,6. A la p. sup. de cette cuvette est soudée une sorte d'entonnoir, de 13cm. de longueur et d'un diamètre de 4cm.,5. Pour déterminer la D. d'un ciment, on introduit la subst. dans le matras et on y fait couler du pétrole, au moyen de la cuvette graduée, jusqu'à ce que le pétrole ait atteint le trait de jauge du matras. Le pétrole restant dans la cuvette représente le v. occupé par le ciment. — *J. Soc. Ch. Ind.*, 1904, 23, 593-95 ; 15/6 [22/4*]. Section de New-York. (*Willenz.*)

A.-P. Lidof, *Nouvelle méthode de détermination du poids spécifique des gaz.* Cette méthode est basée sur l'absorption de certains gaz par Mg ou Mn à chaud; l'augmentation de poids du métal donne le poids du gaz absorbé; le vol. du gaz est mesuré dans l'appareil, ainsi que la tempér. et la pression. Cette méthode ne s'applique pas à tous les gaz, mais elle permet d'opérer sur qq. cc. et donne des résultats suffisamment exacts, ainsi qu'on l'a vérifié sur CAz, Az de l'air, Az chimique, CO^2, SO^2, Az^2O, AzH^3 (pour ce dernier gaz à l'augmentation de poids du métal, il faut ajouter le poids des 3/2 vol. de H. dégagés). Pour l'appareil et le mode opératoire, voyez le Mém. orig. — Ж., 1903, 35, 1239-1245. Kharkof, Institut technologique. (*Corvisy.*)

A.-P. Lidof, *Sur l'avantage qu'il y aurait à rapporter les densités des gaz à l'hydrogène de préférence à l'air.* Les recherches expérimentales de l'aut. lui ont montré que la partie inerte de l'air, ou plus exactement l'Az, éprouve des variations considérables, qui atteignent jusqu'à 8 %. La cause de ces variat. réside dans le sol, qui retient certains gaz comme l'éponge retient l'eau. Il est donc illogique de rapporter les dens. gazeuses à un mélange aussi complexe et aussi variable que l'air atmosph.; il convient de les rapporter à H, ce qui a en outre l'avantage de les exprimer par des nombres plus grands et de mieux faire ressortir les différences présentées par les divers gaz. — Ж., 1903, 35, 1245. Kharkof, Institut technologique. (*Corvisy.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE.

E.-A. Archibald, *Revision du poids atomique du rubidium*. La méthode employée par l'aut. est l'analyse du chlorure de rubidium. Le rubidium a été purifié du potassium en formant le bichloroiodure et en faisant des cristallisations répétées: pour éliminer le césium, deux méthodes ont été employées, la pptation du chlorure par HCl et la formation du bitartrate. La moyenne des déterminations a donné 85,48 comme poids atomique du rubidium. — *Soc.*, 1904, 85, 776-790; Juin. Montreal, Mc-Gill University. (*Ed. Salles.*)

W. Vaubel, *Sur la grandeur moléculaire des combinaisons à l'état liquide*. L'aut. rappelle les principales méthodes de détermination de la grandeur moléculaire à l'état liquide : 1° celle de Ramsay et autres, basée sur le calcul au moyen de la tension superficielle; 2° celle de Traube, basée sur le calcul au moyen de la densité et du co-volume; 3° celle de Longinescu, basée sur le calcul au moyen de la t. d'ébull. absolue et de la densité: 4° celle de Vaubel, qui utilise la chal. d'évaporation et le facteur de la gravitation; 5° enfin celle de Vernon basée sur les points d'ébull.

L'aut. dresse en un tableau tous les résultats obt. par ces diverses méthodes et constate que, s'il y a encore quelques écarts, ils s'accordent en général ensemble d'une façon satisfaisante — *J. pr.*, 1904, [2], 69, n° 3, 138-44; 10/2. (*L.*)

Dreaper, *Gravitation et action chimique*. La gravitation est considérée comme une force directe agissant instantanément. L'aut. combat cette hypothèse et énonce ensuite la théorie proposée. La gravitation est le résultat de la somme de toutes les forces recueillies sous le nom d'énergie, passant ou désirant passer d'un corps à un autre à travers un milieu résistant. L'énergie est considérée comme cinétique et la presque parfaite élasticité de l'éther entre en jeu comme facteur important: c'est justement cet éther du milieu à traverser qui empêche la rencontre de deux unités, car une membrane non parfaitement élastique existe tjrs entre elles. L'aut. note l'influence de cette théorie sur les phénomènes magnétiques. Elle explique aussi l'état colloïdal. L'attraction des molécules d'un colloïde entre elles n'est pas suffisante pour qu'il puisse passer à l'état solide. Ce n'est donc pas une sol., mais une division de ses molécules par l'interposition d'un liquide. Un colloïde n'est jamais réellem. soluble, mais le degré d'hydratation varie avec les différentes substances. Le dépôt de matière colorante dans une fibre (colloïde) peut être dû à la substance fibre intervenant avec son action pour réduire l'hydratation de la substance. On peut aussi peut-être expliquer la décomposition des colorants basiques, le colloïde jouant le rôle d'un filet, laissant passer les particules d'un certain diamètre et retenant les autres. Cette action combinée avec l'action de la fibre peut être suffisante pr décomposer le colorant basique et ppter la base. — *Ch. N.*, 1904, 90, 53-55; 29/7. (*Laurent.*)

J.-W. Walker, *Ionisation et combinaison chimique*. — *Proc.*, 1904, 20, 133-134; 11/6. (*Ed. Salles.*)

J. Wallace Walker, D. Mc Intosh et **E.-H. Archibald**, *Ionisation et combinaison chimique chez les hydrures d'halogènes liquéfiés et l'hydrogène sulfuré*. — *Proc.*, 1904, 20, 134; 11/6. (*Ed. Salles.*)

E.-C. Franklin et **H.-P. Cady**, *La vitesse des ions dans les solutions d'ammoniac liquide*. Les aut. ont construit un app. approprié, décrit dans l'original, pour mesurer les vitesses absolues de certains ions dans l'ammoniac liquide.

Les vitesses d'un certain nombre d'ions univalents dans l'ammoniac liquide à — 33° sont de 2,4 à 2,8 fois plus fortes que dans les solutions aqueuses à 18°; elles concordent bien avec les vitesses déduites des mesures de conductivité par la méthode de Kohlrausch. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 5, 499-530; Mai. Leland Stanford Junior Univ. et Univ. of Kansas. (*L.*)

Th.-W. Richards et **W.-N. Stull**, *Nouvelle méthode pour déterminer la compressibilité, avec application au brome, à l'iode, au chloroforme, au bromoforme, au tétrachlorure de carbone, au phosphore, à l'eau et au verre*. Le principe de la méthode des aut. est la comparaison de la compressibilité de la substance à étudier avec un liquide type, en notant les quantités pesées de mercure qui doivent être ajoutées à l'appareil pour remplir les volumes perdus par la compression à des pressions successives. Un contact électrique indique le moment où le degré désiré de compression est atteint. Les solides qui attaquent le mercure sont entourés d'eau, et les liquides qui l'attaquent renfermés dans de minces tubes de verre compressibles.

Au moyen de cette méthode, on a déterminé la compressibilité de Br, I, chlf., brmf., CCl^4, P, H^2O et verre, par rapport à celle du mercure, jusqu'à 500 ou 600 atm. Les aut. proposent comme unité de pression celle d'une mégadyne par cm. carré = 0,987 atm.; ils la nomment *mégabar*. Dans cette unité. les compressibilités moyennes de ces diverses substances entre 100 et 200 atm. sont : I 0,000.013; Br. 0,000.057.4; Cl liquide 0,000.11; CCl^4 0,000.088.3; chloroforme 0,000.088.1; bromoforme 0,000.046.7; eau 0,000.044.1; P 0,000.020.8; verre 0.000.002.31; Hg 0,000.003.82 (Amagat). — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 4, 399-412; Avril. Cambridge (Mass.), Chem. Lab. of Harvard College. (*L.*)

L. Pissarjevsky, *Contribution à l'étude de l'équilibre chimique*. L'aut. se propose d'abord d'étudier la variat. qu'éprouve la const. d'équilibre d'une réact. quand on change le dissolvant au sein duquel se fait cette réact. Il étudie la variat. de l'équil. $Ag^2SO^4 + 2FeSO^4 \rightleftarrows 2Ag + Fe^2(SO^4)^3$; désignant par c, c', c'' les conc. de Ag^2SO^4, $FeSO^4$ et $Fe^2(SO^4)^3$, la const. d'équil. est

$$k = \frac{c \times c'}{c''}.$$

Voici qq.-uns des résultats obtenus : 1° à 25°, l'équil. n'est atteint qu'au bout de 168h. dans l'eau comme dissolvant; 2° la const. $k = 0,00792$, et la diminution de l'énergie libre est 2870Cal.; 3° l'effet thermique (diminution de l'énergie totale) est 8683Cal. ; 4° par la form. de VAN'T HOFF :

$$\mathrm{Lg}k_2 - \mathrm{Lg}k_1 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

on calcule que K devient égal à 1 et que la variat. d'énergie libre devient nulle à — 48°,7 ; 5° dans une sol. normale de SO^4Na^2, la const. à 25° est 0,00326 et la variat. d'énergie libre est 3397Cal.. — Ж., 1903, 35, 1204-1215. Odessa, Université. (*Corvisy.*)

Hugh Ramage, *Points d'ébullition des composés homologues.* Les relations entre certaines propriétés des élém. et leur masse atom. ont été décrites par l'aut. (*Roy. Soc. Proc.*, 1902, 60, 1 et 303). Ces relations furent découvertes par l'étude des diagrammes dessinés avec les const. phys. comme abscisses et les masses atom. ou les carrés de ces masses comme ordonnées.

Cette méthode a été étendue aux autres propriétés des élém.; parmi celles-ci, les points d'ébullition offrent les données les plus complètes, par leur constance et leur facile déterm. exacte. WALKER a donné la formule générale $T = a\,M^b$ pour les Eb. des comp. homol. T = Eb. en degrés, M = poids moléc., a et b des constantes pour chaque série. Applicable aux carbures, elle ne l'est pas aux éthers alcooliques, ni aux alcools. L'aut. donne une nouvelle formule, applicable aux séries du méthane à l'hexadécane : $T = a\,[M\,(1 - 2^{-n})]^{1/2}$, où n est le nbr. d'atomes de C dans la moléc., a la même constante que pour WALKER. Elle peut cependant être exprimée comme une fonction de la pression et est donnée approximativem., pour des pressions de 15, 30, 50, 100 et 760mm., par l'équat. : $a = 23,5\ P^{0,07}$, où P = pression. Il donne ensuite des tables correspondant aux Eb. des carbures. Pour les alcools, il donne la formule T = 286,2 + 1,41 M; pour les aldhéydes et cétones, la formule T = 209,14 + 1,9286 M, et T = 250,07 + 1,4643 M. La courbe représentant les acides est irrégulière et les Eb. des acid. infér. sont anormaux, ce qui suppose une association de leurs moléc. — *Ch. N.*, 1904, 89, 265-266; 3/6. (*Laurent.*)

A. Kalikinsky, *Sur la chaleur spécifique des solutions aqueuses.* L'aut. cherche s'il n'existe pas une relation entre la chal. spécif. des solut. aq. et les poids moléc. des substances dissoutes. — La chal. spécif. d'une sol. est différente de la chal. spéc. théorique, c.-à-d. de la chal. spécif. calculée d'après celles du dissolvant et du corps dissous. — Pour les électrolytes, il y a diminution de la chal. spécif. et de l'examen d'un grand nombre de cas, l'auteur conclut que *des quantités équivalentes* (non pas des q. moléculaires) *de substances différentes abaissent de la même quant. la chal. spécif. de l'eau dans laquelle elles sont dissoutes, pourvu que le degré de dilution soit assez grand.* L'aut. rapproche ce résultat de la loi de FARADAY, selon laquelle des quant. équiv. des divers électrolytes transportent des quant. égales d'électricité. L'abaissement moléc. de la chal. spéc. augmente en même temps que la dilution.

Pour les non électrolytes, la chal. spécif. est augmentée par la dissol.; aucune règle générale n'a encore été trouvée. — Ж., 1903, 35, 1115-1120. (*A. Corvisy.*)

A.-E. Dunstan, *Viscosité de mélanges liquides.* L'aut. a étudié des mélanges organiques ; il trouve que les sol. aq. donnent des résultats anormaux, et que partout où l'affinité chimique existe d'une façon appréciable entre les deux liquides, il se produit des résultats anormaux. Les anomalies se présentent aux points ou aux environs des points de composition moléculaire définie, mais ces points ne sont pas constants et disparaîtraient peut-être à une t. suffisante. Dans certains cas, un mélange liquide donne un point de viscosité minimum. En règle générale, les composés contenant un groupe hydroxyle ont une viscosité plus grande que les liquides monomoléculaires. — *Soc.*, 1904, 85, 817-827; Juin. (*Ed. Salles.*)

A. Sapojnikof, *Propriétés des mélanges d'acide azotique et d'acide sulfurique.* Les mélanges de SO^4H^2 et de AzO^3H étant souvent employés comme réactif nitrant de préférence à AzO^3H, l'aut. a entrepris l'étude des propriétés de ces mélanges pour des proport. diverses des composants.

A la temp. de 25°, la dens. augmente assez régulièrement à partir de AzO^3H pur à mesure qu'on ajoute SO^4H^2: elle passe par un maxim. 1,8810 pour le mél. de 10,68 de AzO^3H et 89,32 de SO^4H^2; puis la dens. diminue jusqu'à 1,838 corresp. à SO^4H^2 pur.

L'addition d'un peu de SO^4H^2 (environ 2 %) abaisse la conduct. électr. de AzO^3H de $479,7.10^{-4}$ à 379.10^{-4}; ensuite l'addition de nouvelles quant. de SO^4H^2 l'augmente rapidement, jusqu'à 1013.10^{-4} pour 7,798 de AzO^3H et 92,202 de SO^4H^2; ensuite la diminution de la conduct. est rapide; pour SO^4H^2 pur, la conduct. n'est plus que $145,8.10^{-4}$.

Les ppaux résultats concernant la vapeur émise par le mélange ont été indiqués antérieurement. — Ж., 1903, 35, 1098-1112. Saint-Pétersbourg, Académie d'artillerie. (*Corvisy.*)

G. Bredig et **F. Habert**, *Sur la séparation des gaz par la force centrifuge.* Etude et discussion théorique très complète du problème de la séparation des gaz au moyen de la force centrifuge. L'app. le plus connu est celui de MAZZA, employé pour l'enrichissement en O de l'air devant servir à la combustion ; il a donné quelques résultats, mais on est encore loin de la solution de ce problème, difficile à résoudre, par suite des difficultés de construction des appareils, de la grande vitesse de rotation, qui entraîne une solidité très grande de la turbine, de la faible masse sur laquelle on opère, et enfin par les faibles différences de D. de beaucoup de gaz. Le meilleur dispositif pratique est celui qui consiste à monter plusieurs appareils, à la suite l'un de l'autre, dans lesquels les gaz s'enrichissent de plus en plus. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 449-452; 8/4. (*L. François.*)

R. Behrend et **P. Roth,** *Sur la birotation du glucose.* Les aut. ont constaté le fait très important que le glucose présente également de la birotation en sol. pyridique. Ce fait renverse toutes les explications de la birotation fondée sur la formation d'hydrates. Les aut. admettent que les sol. de glucose à pouvoir de rotation constant renferment un mélange en équilibre de deux modific. stéréo-isomères α et β, qui corresp. aux α et β-pentacétates de glucose. — *A.*, 1904, 331, n° 3, 359-82; 23/2. Hannover, Org. chem. Lab. der Techn. Hochschule. (*L.*)

T.-S. Patterson, *Influence des dissolvants sur la rotation de composés optiquement actifs* (V.) *Activité optique de certains tartrates en solution aqueuse.* L'aut. a étudié les tartrate, méthyltartrate, éthyl-tartrate, *n*-propyltartrate de potassium, les tartrates de sodium, de méthyle, d'éthyle, de *n*-propyle en sol. aq. à différentes conc. et t.

Avec les tartrates de potassium et de sodium, la rotation augmente avec la t. pour les sol. très diluées. En ce qui concerne les rotations des composés homogènes, elles diminueraient à mesure que la t. monterait. Des trois tartrates alkylés, la plus grande rotation a été obtenue avec l'éther de *n*-propyle et la plus petite avec celui de méthyle; les maxima de rotation avaient lieu pour des t. différentes. En sol. diluée, pour les trois mêmes tartrates, l'élévation de t. diminuerait la rotation.

Les rotations en sol. très diluées ont été comparées entre elles et avec celle de l'ion tartryle. — *Proc.*, 1904, 20, 142-143; 11/6, et *Soc.*, 1904, 85, 765-776; Juin. Leeds, The University. (*Ed. Salles.*)

Clemens Winkler, *Radioactivité et matière.* L'aut. fait l'historique des différents travaux faits sur cette question. Il donne plusieurs arguments contre l'hypothèse qui admet que la présence d'un nouvel élément dans une substance peut être présumée par ce fait qu'il est radioactif, hypothèse qui bouleverserait notre système atomique. Il cite les principales sources et minerais de substances radioactives, et il admet que le radium dans la pechblende est à l'état de sulfate; de même aussi dans le résidu résultant de sa solution, car, en général, le minerai est tjours accompagné de spath pesant. Comme la solubilité des sulfates des métaux des terres alcalines décroît avec l'élévation du poids atomique, comme dernier membre du groupe, ce doit être le sulfate le moins soluble. De l'isomorphisme des composés de baryum et radium, on peut conclure que le spath pesant accompagnant la pechblende est le réel transporteur du radium contenu dans le minerai de Joachimstahl. Par la préparation de substances radioactives pures en grde qqté, on peut réussir à expliquer non seulement le phénomène de radioactivité, mais aussi prouver l'existence non douteuse d'éléments radioactifs de nature spéciale et de propriétés chimiques bien définies. — *Ch. N.*, 1904, 89, 289-291; 17/6. (*Laurent.*)

W. Ackroyd, *Action des rayons du radium sur les composés halogénés des métaux alcalins et effets thermiques analogues.* Changements de coloration analogues à ceux produits par la chaleur. — *Soc.*, 1904, 85, 812-817; Juin. Halifax, Municipal Technical School. (*Ed. Salles.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

H.-M. Dawson et **E.-E. Goodson,** *Formation de periodures en solution de nitrobenzène* (II). *Periodures des métaux alcalins et alcalino-terreux.* — *Soc.*, 1904, 85, 796-807; Juin. Leeds, The University. (*Ed. Salles.*)

J.-C. Cain, *La constitution des composés ammoniés.* L'aut. a fait l'étude de toutes les communications faites sur la théorie de la constitution de ces composés, et il propose les formules suivantes pour le chlorure et l'hydrate $H^3Az:ClH$ et $H^3Az:OH^2$, dans laquelle Cl est trivalent et O tétravalent. La réaction entre AzH^3 et HCl aurait lieu de la manière suivante : $H^3Az + ClH = H^3Az:ClH$. L'influence de l'humidité sur cette combinaison est la même que dans le cas de l'union de CO et O, où il n'est pas question d'ionisation. La dissociation de ces deux composés ammoniés avec la nouvelle formule s'explique par les deux théories : $AzH^4Cl = Az\overset{+}{H^4} + \bar{Cl}$ et $H^3Az:ClH \rightarrow H^3Az + HCl \rightarrow HCl \rightarrow H + Cl$. L'ion AzH^4 est évidemment le même que $H^3\overset{+}{Az}.H$. Pour satisfaire sa théorie, l'aut. suppose le non isomorphisme des sels de K et d'ammonium. Cette nouvelle théorie explique aussi facilem. les sels d'AzH^4 quaternaires isomériques en supposant une configuration dans l'espace en tétraèdre dans laquelle —Az = Cl— serait le centre comme —C— (avec liaisons verticales) pour les composés organiques. L'aut. donne ensuite une table renfermant le nbr. des isomères possibles. Cette nouvelle théorie explique aussi l'analogie entre les composés du phosphonium, arsenium, stibonium, sulfonium, oxonium et diazonium. — *Ch. N.*, 1904, 90, 39-41, 52-53; 22/7, 29/7. (*Laurent.*)

A. Scott, *Densité de vapeur de l'hydrate d'hydrazine.* Les expér. de l'aut. prouvent que, dans le vide à 100°, l'hydrate d'hydrazine en vapeur est dissocié en hydrazine et eau dans la proportion de 68 %; à 140°, la dissociation est complète. A la pression atmosphérique à 183°, l'hydrazine est décomposée en azote et ammoniaque : entre 460 et 480°, l'ammoniaque commence aussi à se décomposer. La t. de décomposition de l'hydrazine et la vitesse de décomposition sont influencées par la nature des surfaces auxquelles l'hydrazine est exposée et par la dilution avec d'autres gaz.

Avec l'aide d'une augmentation de pression, l'oxygène de l'air attaque l'hydrazine quoique

dans des circonstances analogues de pression, dans une atmosphère d'azote, l'hydrazine est stable en présence d'eau, mais pas à 300°. — *Soc.*, **1904**, **85**, 913-918, Juin. Londres, Davy Faraday Research Labor. of the Royal Institution. (*Ed. Salles.*)

A. Hantzsch et **M. Wolvekamp**, *Constitution des soi-disant acides dithiocyanique et persulfocyanique.* Les recherches des aut. les amènent à considérer les dithiocyanates comme répondant à la formule $(MeS)^2C$:Az.CAz, qui en fait des cyanamidodithiocarbonates; l'ac. incolore très sol. qu'on retire de ces sels serait $(HS)^2C$: Az.CAz, et il se transposerait dans l'ac. jaune peu sol.

HS\
  >C.AzH.CAz.\
S//

Les persulfocyanates répondent à la form. de Klason

KSC.S.Az\
|| ||\
Az—CSK

; l'ac. qu'on en retire n'est pas l'acide persulfocyanique vrai, mais bien le xanthane-hydrogène

SC.S.S\
| |\
HAz— CAzH

. — *A.*, **1904**, **331**, n° 3, 265-97; 23/2. (*L.*)

W. Biltz, *Contribution à l'étude des terres rares.* L'aut. a préparé les acétylacétonates d'un certain nombre de terres rares, Celui de thorium, déjà obt. par Urbain, est en crist. incol., F. 171°. Les détermin. du poids moléc. par ébullioscopie dans CS^2 confirment la formule ThR^4, donc la tétravalence du thorium. L'acétylacétonate de didyme fond à 142°-144°; le poids mol., par ébullioscopie dans CCl^4, a été trouvé monomoléculaire (DiR^3) en sol. dil., et bimoléc. $(DiR^3)^2$ en sol. conc. Il en est de même pour les acétylacétonates de praséodyme, F. 146°, de néodyme, F. 144°-146°, et de samarium, F. 146°-147°. L'acétylacétonate céreux fond hydraté à 145° et anhydre à 131°-132°; celui de lanthane fond anhydre à 185°; celui d'Al est monomoléc. en sol. dans CS^2.

L'aut. montre en terminant que l'acétylacétonate de thorium pourra servir à la détermin. du poids at. du Th, mais ses essais dans ce sens ne sont pas terminés. — *A.*, **1904**, **331**, n° 3, 334-58; 23/2. Göttingen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

L.-M. Dennis et **W.-C. Geer**, *Le poids atomique de l'indium.* A la suite de la note préliminaire de Thiel (*B.*, **1904**, **37**, 175), les aut. font savoir qu'ils poursuivent depuis plusieurs mois des recherches sur l'indium et ses comp. en vue de la détermin. du poids atom. Partant de l'In métallique commercial, ils le transf. en chlorure et le débarrassent de Fe par le sulfocyanate. L'hydroxylamine ppte l'hydrate d'indium, d'où l'on prép. l'oxyde jaune. Par électrolyse du sulfate, on obt. de nouveau le métal à l'état crist. très pur. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 4, 437-38; Avril. Ithaca, Cornell Univ. (*L.*)

J.-A. Kabloukof, *Sur les températures de fusion des mélanges de bromure d'aluminium et de tétrabromure d'étain.* Lorsqu'on ajoute progressivement $SnBr^4$ à $AlBr^3$, le pt de fusion s'abaisse rapidement : pour 20 % de $SnBr^4$, F. 80°; 42 % de $SnBr^4$, F. 55°; 63 % de $SnBr^4$, F. 38°; il y a un pt. eutectique à 21° pour 85 % de $SnBr^4$ et 15 % de $AlBr^3$; pour 95 % de $SnBr^4$, F. 26°,8; pour 98,2 %, F. 28°,2. Si au mélange fondu de $SnBr^4$ et $AlBr^3$ on ajoute KBr pulvérisé, ce dernier forme avec $AlBr^3$ une comb. qui se sépare en une couche brun foncé surnageant $SnBr^4$ incolore. — Ж., **1904**, **36**, 4. Moscou, Institut agronomique. (*Corvisy.*)

J.-A. Kabloukof, *Sur la combinaison du bromure de potassium avec le bromure d'aluminium.* Si à $AlBr^3$ fondu on ajoute KBr sec, celui-ci se dissout, et à la partie inférieure se sépare une couche brune au-dessus de laquelle se trouve la couche de $AlBr^3$ fondu. Celle-ci disparait quand la quant. de KBr ajoutée correspond à Al^2Br^6.KBr; F. 92°. Un excès de KBr se dissout dans ce composé. — Ж., **1904**, **36**, 5. Moscou, Institut agronomique. (*Corvisy.*)

J.-A. Kabloukof, *Action de l'aluminium sur l'iodure et sur le bromure d'étain.* Al mét. décomp. SnI^4 fondu et donne AlI^3. Si l'on chauffe pendant une 1/2h. $SnBr^4$ (dans un app. muni d'un réfrigérant à reflux) avec Al, il se forme $AlBr^3$. — Ж., **1904**, **36**, 5. Moscou, Institut agronomique. (*Corvisy.*)

A.-P. Lidof, *Sur l'absorption de l'azote et d'autres gaz contenant de l'azote par le manganèse métallique.* Mn à haute tempér. absorbe bien Az, même mieux que Mg; mais le mélange de Mn avec CaO absorbe moins bien que le mélange de Mg avec CaO. Mn chauffé absorbe de même d'autres gaz contenant Az, tels que CAz. — Mn préparé par le procédé de Goldschmidt, ne contenant pas de C, convient aussi bien que Mg pour l'étude des gaz carbonés inertes au point de vue de C. — Ж., **1903**, **35**, 1238. Kharkof, Institut technologique. (*Corvisy.*)

Oechsner de Coninck, *Contribution à l'étude du chlorure de cobalt.* Déshydratation du chlorure de Co par dissolution dans le glycol et dist. du dissolv. sous p. réduite. — *Bl. acad.* (Bruxelles), **1904**, 803-804; 4/5 [29/5]. Montpellier, Inst. de chim. de l'Université. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W.-R. Lang et **C.-M. Carson**, *Action de l'ammoniac liquéfié sur le chlorure chromique.* On obt. un mélange de deux sels : un sel α jaune, $Cr^2Cl^6.12AzH^3.2H^2O$, et un sel β rouge, $Cr^2Cl^6.10AzH^3$. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 4, 414-17; Avril. Univ. of Toronto, Chem. Lab. (*L.*)

W.-R. Lang et **E.-H. Jolliffe**, *Action de la méthylamine sur le chlorure chromique.* Il se forme un seul composé, $Cr^2Cl^6.10CH^3AzH^2$. A 100°, il perd 2 mol. de méthylamine; à 124°, il est

complètement décomp. en Cr^2O^3. — *Am. Soc.*, 1904, 26, nº 4, 417-18; Avril. Univ. of Toronto, Chem. Lab. (*L.*)

L. Baekeland, *La dissociation du nitrate de plomb.* Des exp. de l'aut. il semble résulter que, sous l'act. de la chaleur, le nitrate de plomb se décompose d'abord en oxygène, peroxyde d'azote et un nouveau sel, $(PbO)^3(Az^2O^5)^2$, plus stable que le nitrate et dont la pression de dissociation est plus faible. Plus tard, ce sel se décomp. en un nitrate plus basique $(PbO)^2Az^2O^5$, stable à 357°, qui est détruit au rouge et laisse un résidu d'oxyde de plomb.—*Am. Soc.*, 1904, 26, nº 4, 391-99; Avril. (*L.*)

N.-A. Orloff, *Sur quelques nouveaux sels du cobalt quadrivalent et de l'uranium quadrivalent.* L'oxyde Co^2O^3 se dissout sans dég. de O dans les ac. acétique et oxalique; il paraît former un sel double avec l'oxalate de K. L'hydrate $Co^2(OH)^6$ récemment ppté se dissout dans l'ac. oxalique en vert émeraude qui pâlit peu à peu et il se dépose un ppté rose d'oxalate cobalteux. La dissol. de $Co^2(OH)^6$ dans un mélange d'ac. oxalique et d'oxalate de AzH^4 donne un sel double $Co^2(C^2O^4)^3 2(AzH^4.HC^2O^4).12H^2O$, sol. dans l'alcool ét., insol. dans le mélange d'alcool et d'éther; prismes ou lamelles vert sombre donnant dans l'eau une sol. vert clair. La chaleur le transforme en sel de CoO.

UF^4 se dissout à tempér. peu élevée dans la sol. d'oxalate d'AzH^4; la liq. a une fluorescence violette; par évap. elle dépose des cristaux de comp. $UF^4.2(AzH^4)^2C^2O^4.4H^2O$; ce composé n'est stable qu'en présence d'un excès de $C^2O^4(AzH^4)^2$. — Ж., 1903, 35, 1247. Lab. des eaux minérales de Staraïa-Roussa. (*Corvisy.*)

Edgar Smith et **F. Exner**, *Détermination du poids atomique du Tu.* Les aut. ont étudié les différentes méthodes employées pour cette détermination. Leurs conclusions sont les suivantes: 1° C'est que les corps employés n'étaient pas dans un état de pureté suffisant. L'acide TuO^3 forme facil. des complexes. Si cet acide pur, ne contenant pas de fer, est mis à digérer avec HCl et $HAzO^3$ dans lesquels se trouve du fer, ce dernier retiendra de l'acide TuO^3. Le Fe et le Mn sont éliminés avec la plus grande difficulté. Dans tous les travaux faits, il n'est plus fait mention de leur séparation. On ne parle pas non plus du Va et P dans la purification du paratungstate par recristallisation; 2° Les masses blanches bleuâtres que l'on croit être des paratungstates à cause de leur grande insolubilité sont probablement des complexes; 3° Le paratungstate d'AzH^4 peut être utilisé pour préparer TuO^3 pur; 4° L'emploi du CO^3Na^2 pur à 2 % pour dissoudre TuO^3 est un excellent moyen de voir si Fe, Mn, SiO^2 sont totalem. enlevés; 5° Le paratungstate d'AzH^4 pur, digéré avec $HAzO^3$, évaporé à siccité et calciné à douce t., donne de l'oxyde pur; 6° Les vases en porcelaine sont préférables à ceux d'Au, d'Ag ou Pt pour la calcination du paratungstate ou TuO^3; 7° L'oxydation du métal pur permet de déterminer le poids atomique exact; 8° L'hexachlorure de Tu peut être transformé complètem. en oxyde par H^2O et un peu d'$HAzO^3$. — *Ch. N.*, 1904, 90, 37-39, 49-52, 62-68; 22/7, 29/7, 5/8. (*Laurent.*)

V. Lenher, *La solubilité de l'or dans certains agents oxydants.* L'aut. montre que l'or n'est pas seulement attaqué par les halogènes, mais qu'il l'est aussi facil. dans un grand nombre de réact. qui dégagent de l'oxygène, cette dernière attaque ayant lieu rapid. en sol. chaudes, mais se produisant lentement même à la t. de zéro. Il semble qu'il soit nécessaire que l'oxygène soit dégagé dans le mélange (à l'état naissant), car le passage d'un courant d'O dans de l'ac. sulfurique contenant des feuilles d'or en suspension ne prod. aucune réact. — *Am. Soc.*, 1904, 26, nº 5, 550-54; Mai. Chem. Lab., Univ. of Wisconsin. (*L.*)

J.-L. Howe, *Le ruthénium.* V. *Les chlorures (suite).* Quand une sol. de trichlorure de ruthénium très dil. est bouillie avec HCl et de l'alcool, elle change graduellem. de couleur, en allant du jaune rouge au jaune clair. Si on l'évapore avec un chlorure alcalin, il se dépose des cristaux ressemblant à ceux des chlororuthénites, mais plus clairs et transparents. Ce sont des aquochlororuthénates $X^2Ru(H^2O)Cl^5$. Ils diffèrent sensiblement des chlororuthénites isomères $X^2RuCl^5.H^2O$; ils sont stables à 140°, mais perdent de l'eau à 180° en donnant le sel X^2RuCl^5. Leur réaction la plus caractéristique, c'est que leur sol. est库 imméd. foncée par le passage de Cl ou Br gazeux, par suite de la form. de chlororuthénates X^2RuCl^6 (ou bromoruthénates). C'est même le moyen le plus simple de préparer ces derniers; l'aut. a ainsi obt. les chlororuthénates de K, Rb, Cs, AzH^4. — *Am. Soc.*, 1904, 26, nº 5, 543-49; Mai. Lexington, Washington and Lee Univ. (*L.*)

Chimie minéralogique et géologique.

Minéraux radioactifs et substances radioactives. L'article comprend une liste complète des minéraux radioactifs exposés à l'Exposition de Saint-Louis. — *Ch. N.*, 1904, 89, 270-271; 3/6. (*Laurent.*)

E. Davis, *Analyse de la kunzite.* L'aut. a fait l'analyse d'un cristal choisi sans taches, coloré en lilas et réduit en poudre impalpable: SiO^2 64,05; Al^2O^3 27,30; NiO 0,06; MnO 0,11; ZnO 0,80; MgO néant; K^2O 0,06; Na^2O 0,30; Li^2O 6,88; perte à la calcinat. 0,15. Il n'y a ni Cr, Ti, Sr, Ba, Th, Zr ou P. L'analyse spectrale décèle des traces de Ce et Yt. Par dessiccation, le minéral perd sa couleur. — *Ch. N.*, 1904, 90, 80; 12/8. (*Laurent.*)

Hundeshagen, *Note sur la présence du platine dans la wollastonite de l'île Sumatra.* Par l'étude d'échantillons prélevés à différents endroits du gisement, l'aut. émet l'opinion que le dépôt de minerai était au début un lit formé de couches superposées de chaux, renfermé dans des schistes anciens. Il s'est transformé ensuite en garniérite et wollastonite, puis a été minéralisé par des sol.

chaudes contenant Cu, Au, Pt. Par des considérations géologiques et analytiques, il est évident que le métal trouvé ne dérive pas des serpentines, et sa présence dans l'archipel indien est extraordinaire. — *Ch. N.*, 1904, 90, 77-78; 12/8. (*Laurent.*)

Produits minéraux industriels, Grande industrie chimique.

R.-F. Carpenter et **S.-E. Linder**. *Etude sur la réaction de* Claus (*II*). A consulter le mémoire original. — *J. Soc. Ch. Ind.*, 1904, 23, 577-92; 15/6, [27/4*]. Section de Liverpool.

Hartmann et **Benker**, *Les chambres tangentielles du Dr* Meyer *pour la fabrication de* SO^4H^2. Meyer a exposé les avantages de son système de chambre dans un article antérieur. Il compare son système de chambres tangentielles avec les anciennes chambres, mal disposées, dans lesquelles les rendements ne dépassaient guère 3kg.,7 d'acide à 52 B. Les aut., tout en constatant les bons résultats obtenus par Meyer, font remarquer que, dans les nouvelles chambres, bien construites et pourvues des derniers perfectionnements, les rendements sont de 6 à 7kg. d'acide à 52 B. Elles peuvent donc rivaliser facilement avec les chambres tangentielles, qui sont difficiles à conduire, et dans lesquelles la réfrigération de la première chambre se fait mal, toutes les réactions se produisant là. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 554-558; 22/4. (*L. François*).

Métallurgie.

F. Heusler, *Sur les bronzes de manganèse et sur la synthèse d'alliages magnétiques à l'aide de métaux non magnétiques.* Le manganèse ajouté au cuivre pendant la fusion l'empêche de s'oxyder et lui communique des propriétés généralement précieuses; ainsi, tandis que le cuivre à 300° perd la moitié de sa solidité, le Cu renfermant 4 à 6 % de Mn conserve sa résistance, ce qui permet d'employer cet alliage dans la construction des pièces de machines à vapeur qui doivent conserver leur solidité à la température de la vapeur surchauffée ou à haute pression. Ces alliages sont plus durs et par suite plus difficiles à travailler que le cuivre; ils ne sont pas magnétiques, mais si on y introduit d'autres métaux, comme l'arsenic, l'antimoine et surtout l'étain et l'aluminium, on obtient des alliages doués de propriétés magnétiques très marquées. Ceux qui les possèdent au maximum sont ceux renfermant pour 30 à 40 % de Mn, 15 ou 20 % d'Al et le reste de Cu. Le poids de Mn ajouté doit être le double du poids d'Al, ce qui correspond environ à une molécule de chacun d'eux. On obtient ainsi l'effet maximum. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 260-264; 26/2. (*L. François.*)

E.-S. Eltchaninof, *Sur l'oxydation des alliages de cuivre et d'étain.* Mélikof ayant analysé des objets de bronze antique non homogènes, a reconnu que les diverses parties étaient plus ou moins altérées selon la teneur en Cu et Sn. L'aut. s'est proposé d'étudier la façon dont se détruisent les alliages de Cu et Sn lorsqu'on les place dans des conditions analogues à celles où ils se trouveraient dans le sol. L'alliage brisé en petits fragments était soumis à l'action de CO^2 en présence d'une sol. de $MgCl^2$ à 10 %. Au bout de 15 jours l'alliage de 80 de Cu et de 20 de Sn avait déjà donné un dépôt suffisant pour l'analyse, dépôt crist., dégageant CO^2 par les acides; la proport. de Cu à Sn dans ce dépôt était variable avec le temps, mais beaucoup plus grande que 80:20, proport. dans l'alliage primitif. Dans tous les cas, on a observé que Cu s'oxyde en proport. plus grande que Sn; dans l'alliage restant, la teneur en Sn augmente. Il faut tenir compte de ces faits quand on veut déterminer la comp. des bronzes antiques. — Ж., 1903, 35, 1276. Odessa, Université. (*Corvisy.*)

ÉLECTROTECHNIQUE

Otto Steiner, *Etude sur le procédé d'électrolyse des solutions aqueuses de chlorures alcalins dénommé « procédé de la cloche ».* Il consiste à éviter l'emploi d'un diaphragme pour séparer la sol. anodique et la sol. cathodique, en enfermant la première, qui est d'un poids spécifique plus faible, dans une cloche où se trouve l'anode et où elle se trouve superposée à la sol. cathodique plus riche en alcali libre et plus dense; par la partie supérieure de la cloche, au-dessus de l'anode, entre le liquide salin d'alimentation, dont on ménage l'arrivée graduelle et continue; une quantité correspondante de liquide cathodique chargé d'alcali s'écoule par un trop plein. L'aut. expose les développements industriels du procédé et en étudie le fonctionnement expérimental. Voici les résultats principaux obtenus suivant lui: le procédé dit « de la cloche » permet d'atteindre un rendement de courant de 85 à 94 %; on peut obtenir une lessive de 120-130gr. d'alcali libre par litre et un gaz économique contenant 97-100 % de chlore, avec une densité de courant de 2 à 4 amp. par dm^2 de section horizontale de la cloche et 3,7 à 4 v. de tension aux pôles. Jusqu'à 130gr. KOH par litre, le rendement est indépendant de la concentration de la lessive obtenue. Pour ménager l'anode et obtenir du chlore pur, il est indispensable de répartir la sol. d'alimentation en KCl également sur toute la section horizontale de la cloche. On ne peut employer d'électrode de carbone artificiel si on veut obtenir une lessive incolore qu'à condition de filtrer sur du sable, sinon la coloration brune peut être détruite par du chlore. La distance de la « zone neutre » qui sépare le liquide anodique acide et le catolyte alcalin du niveau inférieur de la cloche sera d'autant plus grande: 1° que le titre en KCl de la sol. circulante sera plus faible; 2° que la densité de courant rapportée à la section sera plus faible; 3° que le titre en KOH sera plus fort dans la sol. cathodique. La distance verticale de la face anodique inférieure au niveau du bord inférieur de la cloche a une grande importance pratique; elle doit être naturellement assez grande pour que la zone dite « neutre » soit encore au moins située à un cm. sous l'anode. Pour KCl à 27,5 %, il faut une distance de 4 à 5cm. au moins dans les conditions mentionnées au début. Le gra-

phite ACHESON, employé comme anode, à une densité de courant de 2 a. par dm² de section, n'est pas mécaniquement attaqué si KCl aq. est au moins à 270gr. au litre et se répartit bien sur toute la superficie de l'anode. — *Z. f. Electroch.*, 1904, 10, 317-331; 6/5; [22/2]. Darmstadt, Chem. techn. und electrochemisches Inst. der grossherzogl. technisch. Hochschule; Lab. des Professors Dieffenbach. (*O. Dony.*)

Henri Moissan, *Sur l'électrolyse du chlorure de calcium.* L'aut. répond à la revendication de M. BULLIER que le bain liquide qu'il emploie est plus électrolysable que celui de ce dernier aut., qu'il se produit, même en présence de C, plus de Ca que de CaC^2. — *C. r.*, 1904, 138, 1194-1196; [16/5*]. Paris, lab. de chimie gén. de la Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

G. Cobb, *Note sur quelques phénomènes observés pendant l'électrolyse de H^2SO^4 concentré.* L'électrolyse de H^2SO^4 conc. offre un intéressant sujet d'investigation. Des électrodes en Al de 1cm.,7 d'épaisseur sont utilisées avec une f. é. m. de 200 v. et une résistance extérieure de 300 ohms. Au début du passage du courant, la résistance de l'acide est nulle; mais elle s'élève de telle sorte qu'au bout d'une 1/2 min. l'intensité du courant est 0a,021; ceci est dû sans doute à la polarisation du pôle — par H^2. Le dégagem. de gaz au pôle + est curieux; les bulles de gaz paraissent s'élancer sur la surface de l'électrode. Lorsque l'appareil est placé dans l'obscurité, ce dégag. est accompagné d'étincelles qui agissent en haut et en bas de l'électrode jusqu'à ce que, après 10 min., elles occupent toute la surface de l'électrode. Après 2h. 1/2, la f. é. m. était 15 volts et le liquide est troublé par la séparation de sulfate basique d'Al^2O^3 et de S libre, produit par la réduction de l'acide. Avec un courant de 10a et refroidissem. de l'électrolyte, il se dégage SO^2. Avec des électrodes en Pt, il n'y a aucune étincelle; mais il se dégage O^3 et il y a formation d'une masse brune amorphe à l'électrode négat. Les électrodes de Cu donnent des étincelles rouge sang. Ag ne donne aucune étincelle: il y a formation d'une masse noire épaisse de Ag^2O^2 ou Ag^4O. Une solut. de $K^2Cr^2O^7$ dans H^2SO^4 donne de fortes étincelles et une réduction en $Cr^2(SO^4)^3$ dans la cellule où se dégage O^2. — *Ch. N.*, 1904, 90, 26-27; 15/7. (*Laurent.*)

CHIMIE ORGANIQUE.

Chimie organique théorique.

E.-H. Archibald et **D.-Mc Intosh**, *Propriétés basiques de l'oxygène. Composés d'addition des hydrures halogénés et des composés organiques et les valences les plus élevées de l'oxygène. Oxygène asymétrique.* Préparation et propriétés d'un certain nombre de corps où la valence de l'oxygène est supérieure à deux.

Les aut. ont préparé un composé d'anisol et d'acide bromhydrique ayant comme formule de constitution $\begin{matrix} CH^3 \diagdown & & \diagup H \\ & O & \\ C^6H^5 \diagup & & \diagdown Br \end{matrix}$ contenant un oxygène asymétrique. — *Proc.*, 1904, 20, 139; 11/6 et *Soc.*, 1904, 85, 919-930; Juin, Mc Gill University; Mc Donald Chemistry Building. (*Ed. Salles.*)

H.-Th. Bucherer, *Action des sulfites sur les combinaisons amidées et hydroxylées organiques.* Voici les résultats des recherches de l'aut.: 1° Les sol. aq de bisulfites transforment les comb. amidées arom., avec séparation d'AzH^3, en substances nouvelles, jusqu'alors inconnues, qui, par traitement avec les agents saponifiants, de préférence les alcalis, sont dédoublées en acide sulfureux et en les comb. hydroxylées corresp. aux comb. amidées, et, par conséquent, doivent être considérées comme les éthers sulfitiques des comb. hydroxylées arom.

2° Les sol. aq. de bisulfites transf. les comb. hydroxylées arom. dans les mêmes éthers sulfitiques; l'ac. sulfureux agit donc ici comme éthérifiant.

3° Les sol. aq. de sulfite d'Am, en présence d'ammoniaque, transf. les comb. hydroxylées arom. dans les comb. amidées corresp., processus qui paraît se produire grâce à une form. intermédiaire d'éthers sulfitiques. — *J. pr.*, 1904, [2], 69, n° 2, 49-91; 28/1. Dresde, Lab. fur Farbenchemie der Techn. Hochschule. (*L.*)

V.-N. Ipatief, *Décomposition catalytique des alcools à haute température et sous forte pression.* L'alc. éthylique chauffé dans un tube de Cu à 490-500° en présence de Al^2O^3 se transforme en éther; à une températ. plus élevée; on obtient de l'éthylène, provenant de la décomp. de $(C^2H^5)^2O$. L'alc. méthylique donne de même l'éther $(CH^3)^2O$. L'alc. isobutylique dans ces conditions donne surtout de l'isobutylène et un liq., Eb. 100-120°, formé d'un mélange d'éther et d'un carbure non saturé. L'alc. isoamylique forme beaucoup d'amylène et un liq., Eb. 160-170°, qui paraît être l'éther isoamylique.

En l'absence de Al^2O^3, il ne se forme pas d'éther oxyde.

Si l'on emploie Zn ou Fe comme catalyseurs, sous les fortes pressions développées dans les tubes, les alc. se décomp. surtout en aldéhydes et H; la décomp. commence à des tempér. plus élevées que sous la press. ord., et il ne se dépose pas de C dans le tube. — Ж., 1903, 35, 1267. Saint-Pétersbourg, Académie d'artillerie. (*Corvisy.*)

A. Poraï-Kochitz, *Sur le pentanediol-2-4 et sur le dibromopentane-2-4.* La prép. et les propriétés du pentanediol ont déjà été résumées. Le dibromopentane s'obtient en chauffant pendant 8h. à 100° un mélange de 8gr. de pentanediol et de 60cc. d'une sol de HBr saturée à 0°; on neutralise par CO^3Na^2 et on épuise à l'éther. — Liquide qui ne distille pas sans déc. sous la press. ord.; Eb. 63°,5 sous 9mm.; $D_0^0 = 1,6789$. — Ж., 1903, 35, 1112-1116. Saint-Pétersbourg; Institut technologique de l'empereur Nicolas Ier. (*Corvisy.*)

J.-E. Teeple, *La préparation électrolytique du chloroforme au moyen de l'acétone.* L'auteur arrive à la conclusion que l'électrolyse d'une sol. de chlorure de Ca en présence d'acétone serait la meilleure méthode de préparation du chloroforme si l'on parvenait à surmonter la haute résistance due aux dépôts qui se forment sur la cathode. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 5, 536-43 ; Mai. Cornell Univ. (*L.*)

I. Iotsitch, *Action des dérivés organo-magnésiens sur l'épichlorhydrine et sur l'épibromhydrine.* Le produit de la réact. du bromure de magnésium-éthyle sur l'épichlorhydrine ayant été déc. par l'eau, on a distillé à plusieurs reprises et on a pu séparer : la chlorobromhydrine $CH^2Br.CH(OH).CH^2Cl$, Eb. 190-191° sous 765mm. ; et un alcool chloroamylique $CH^3.CH^2.CH^2.CH(OH).CH^2Cl$ ou bien $CH^3.CH^2.CH\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2Cl}{CH^2OH}$, Eb. 162-164° sous 765mm..

Dans l'action du bromure de magnésium-phényle sur l'épichlorhydrine, on a obtenu : la chlorobromhydrine $CH^2Br.CH(OH).CH^2Cl$; l'alcool phénylchloropropylique $C^6H^5.CH^2.CH(OH).CH^2Cl$, Eb. 256-257°, et le diphényle $C^6H^5\text{-}C^6H^5$.

Des produits de la réact. du bromure de magnésium-éthyle sur l'épibromhydrine, on a jusqu'ici séparé la bromhydrine $CH^2Br.CH(OH).CH^2Br$; Eb. 89-91° sous 15mm. — *Ж.*, **1904**, **36**, 6. Saint-Pétersbourg. Université. (*Corvisy.*)

J.-I. Iotsitch, *Recherches sur l'action de l'acétylène et des acétylènes monosubstitués sur les composés organomagnésiens et organozinciques.* Par action du bromure de magnésium-allylène sur la pinacoline, on obtient l'alcool $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH^3)^3C}{CH^3}\!>\!COH.C : C.CH^3$, liq., Eb. 173-175° sous 760mm. ; rend. 50 °/₀ de la théor.

Le bromure de magnésium-éthyle avec le bromo-1 (ou 2)-hexène-1-ine-5 en sol. éthérée fournit le bromure de magnésium-bromohexine : $CH^2 : CBr.(CH^2)^2.C : CH + CH^3.CH^2.MgBr = CH^2 : CBr.(CH^2)^2.C : CMgBr + C^2H^6$, ou $CHBr : CH.(CH^2)^2.C : CH + CH^3.CH^2.MgBr = CHBr : CH.(CH^2)^2.C : CMgBr + C^2H^6$.

La sol. éthérée de bromure de magnésium-bromohexine, traitée par CO^2 puis décomp. par SO^4H^2 très ét., fournit un acide crist., F. 84-85° ; rend. 40 °/₀. La même solut. traitée par le chloral fournit, après décomp. par l'eau, un alcool trichloré ; liq., Eb. 176-177° sous 15mm. ; rend. 90 °/₀ : $C^4H^6Br.C : CMgBr + CCl^3CHO = C^4H^6Br.C : C - CH\genfrac{}{}{0pt}{}{OMgBr}{CCl^3}$; $C^4H^6Br.C : C - CH\genfrac{}{}{0pt}{}{OMgBr}{CCl^3} + H^2O = C^4H^6Br.C : C - CH(OH)CCl^3 + Mg(OH)Br$. Cet alcool est le seul représentant actuel de la série des alcools $C^nH^{2n-2}.OH$.

Traitant par le bromure de magnésium-phényl-acétylène les formiate, acétate, propionate, isobutyrate, dichloracétate, trichloracétate et dichloracrylate d'éthyle, l'aut. a obtenu une série de composés nouveaux, souvent crist.

Si l'on opère à —15° avec 1 mol. de dérivé magnésien pour 1 mol. d'éther, le produit ppal est un aldéhyde ; avec 2 mol. de dérivé magnésien pour 1 mol. d'éther, et si on abandonne pendant 2h. à la tempér. ord., le produit est un alcool. L'aldéhyde obtenu ainsi avec le formiate d'éthyle est un liq., Eb. 128-130° sous 28mm. et 106-108° sous 9mm. ; la sol. alc. de KOH le décomp. : $C^6H^5.C : C.CHO + KOH = C^6H^5.C : CH + HCOOK$. L'alcool est crist. en prismes, F. 69-70° ; insol. dans l'éther de pétrole. — La formation de ces corps s'exprime par les éq. :

$$1^\circ\quad HC\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{OC^2H^5} + C^6H^5.C : CMgBr = HC\genfrac{}{}{0pt}{}{OMgBr}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-C : C.C^6H^5}{OC^2H^5}}$$

$$HC\genfrac{}{}{0pt}{}{OMgBr}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-C : C.C^6H^5}{OC^2H^5}} + H^2O = HC\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-C : C.C^6H^5}{OC^2H^5}} + Mg(OH)Br \quad HC\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-C : C.C^6H^5}{OC^2H^5}} = C^6H^5.C : C.CHO + C^2H^5OH.$$

$$2^\circ\quad HC\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{OC^2H^5} + 2C^6H^5.C : CMgBr = HC\genfrac{}{}{0pt}{}{OMgBr}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-C : C.C^6H^5}{C : C.C^6H^5}} + MgBr(OC^2H^5)$$

$$HC\genfrac{}{}{0pt}{}{OMgBr}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-C : C.C^6H^5}{C : C.C^6H^5}} + H^2O = C\genfrac{}{}{0pt}{}{C : C.C^6H^5}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-H(OH)}{C : C.C^6H^5}} + MgBr(OH).$$

Action du dibromodimagnésiumacétylène sur les cétones et les aldéhydes. — L'action de $BrMgC : CMgBr$ sur la méthyléthylcétone donne le glycol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^2H^5}\!>\!C(OH).C : C.(OH)C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^2H^5}$, crist. ; F. 48-49°.

Avec la méthylpropylcétone, on a $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^3H^7}\!>\!C(OH).C : C.(OH)C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^3H^7}$, crist. F. 56-58°.

Avec la pinacoline, on obtient $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH^3)^3C}{CH^3}\!>\!C(OH).C : C.C(OH)\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH^3)^3}{CH^3}$, crist. F. 65-66°.

Avec la méthylcyclohexanone, on a de même : [cyclohexane ring]OH.C : C.OH[cyclohexane ring] (each ring bearing CH^3) crist. F. 83-85°.

Enfin, avec l'aldéhyde benzoïque on a obtenu $C^6H^5.CH(OH).C : C.CH(OH).C^6H^5$, F. 138-140°.

Par action de Br sur une sol. éth. de BrMgC ⋮ CMgBr refroidie à — 20°, on obtient deux composés : l'un est liq., lourd, insol. dans l'eau, s'enflammant spontanément à l'air ; c'est probablement CBr ⋮ CBr ; l'autre est crist. F. 55-56°,5 ; c'est l'éthylène tétrabromé $CBr^2 : CBr^2$.

Par action de I sur le même dérivé magnésien, on obtient l'acétylène diiodé CI ⋮ CI, F. 79-80°, identique à celui de BAEYER.

Avec le bromure de magnésiumphénylacétylène, Br forme le bromophénylacétylène, liq., Eb. 88-90° sous 13mm. ; avec le même dérivé magnésien, I fournit une subst. crist., F. 99-100°. — Ж., **1903**, **35**, 1269. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

L. Henry, *Sur le système carbo-azoté — C = Az à soudure double.* — *Bl. Acad.* (Bruxelles), **1904**, 741-754 ; 4/6. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Swartz, *Sur quelques amines à radical alcoolique fluoré.* Par les méth. géné. de prép. des amines, l'aut. prép. les dérivés des comp. fluorés obtenus dans des rech. précédentes. Il décrit la difluoréthylamine, Eb. 67°,8, et ses dérivés, la tétrafluordiéthylamine, éb. 124°,6, et ses dérivés. L'introduction du fluor dans le radical alcoolique n'a pas d'infl. sur la fonction amine; toutefois le caract. basique de ces corps est déprimé, comme le prouvent l'hydrolyse des sels, surtout pour la tétrafluordiéthylamine, et la conductibilité électrique des amines et de leurs chlorhydrates. — *Bl. Acad.* (Bruxelles), **1904**, 762-801 ; 4/6 [1/5]. Gand, Lab. de Chimie générale. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A.-E. Tchitchibabine, *Nouvelle méthode générale de préparation des aldéhydes.* La réact. des dérivés organo-magnésiens halogénés sur l'éther orthoformique fournit des acétals, qu'il est facile de transformer ensuite en aldéhydes : $R.MgI + HC(OR)^3 = R - CH(OR)^2 + ROMgI$. On a préparé les comp. suivants : L'action de $MgICH^3$ sur l'éther orthoformique a donné l'acétal ordinaire; rendt 25 % de la théorie. Le produit de la réact. de $MgI.C^3H^7$ sur le même éther a fourni, après saponification par SO^4H^2 à 5 %, l'ald. butyrique normal; rendt 22 %. Avec $MgBrC^6H^5$, on a préparé l'ald. benzoïque. Avec le chlorure de magnésium-benzyle on a obtenu l'acétal de l'ald. phénylacétique inconnu jusqu'ici, Eb. 246-248° (62 % de la théorie), d'où on a retiré l'aldéhyde.

Par saponif. du produit de la réact. de l'iodure de magnésium-allyle, on a obtenu un liq. à odeur faible d'acroléine, Eb. 83°, présentant les réact. des aldéhydes ; c'est probablement l'ald. de l'ac. vinylacétique. Avec le bromure de magnésium-menthyle, on a obtenu un peu d'un liq. recolorant la fuchsine sulfureuse, qui n'a pas encore été étudié. — Ж., **1903**, **35**, 1284. Moscou, Institut agronomique. (*Corvisy.*)

A. Kazansky, *Action du succinate d'éthyle sur l'iodure d'allyle en présence du zinc; synthèse et propriétés de la γ-diallylbutyrolactone.* Une partie des résultats de ce travail a déjà été donnée d'après une communication préliminaire. — L'éther éthylique de l'ac. γ-diallyl-p-oxybutyrique saponifié par KOH alcool. a donné le sel de K, qui par SO^4H^2 fournit non pas l'acide, mais la lactone

$CH^2 - C(C^3H^5)^2$
$|$ $\diagdown$
$CH^2 - CO.O$

, liq. épais, sol. dans l'alcool, l'éther, l'eau; Eb. 266-267°; les alcalis ou les terres alcalines la transforment en sels de l'ac. γ-diallyl-p-oxybutyrique. Traitée par Br en sol. dans CCl^4, la lactone donne un corps crist. en lamelles rectangulaires, F. 125-127°, de comp. $C^{10}H^{14}O^2Br^4$. — Saturée à froid par HI gazeux, elle donne un acide iodé qui par réduct. se transforme en un acide $(C^3H^7)^2CH.CH^2.CH^2.COOH$, Eb. 264-267°. Oxydée par MnO^4K à 1 %, la lactone donne un acide qui se présente sous forme d'un liq. épais, incrist., et dont la comp., déduite de l'analyse des sels, doit être

$CH^2 - C(CH^2 - COOH)^2$
$|$ $\diagdown$
$CH^2 - CO.O$

. — Ж., **1903**, **35**, 1179-1188. Kazan, Université. (*Corvisy.*)

R. Fittig, *Condensation d'aldéhydes et de lactones avec les acides bibasiques.* Lorsqu'on condense, vers 90-100°, l'aldéhyde cinnamique avec le succinate de soude, on n'obt. que de faibles quant. de l'ac. cinnaménylisocrotonique prévu, $C^6H^5.CH : CH.CH : CH.CH^2.COOH$, mais surtout un prod. de condens. de ce dernier, le diphényldibutadiène $(C^6H^5.CH : CH.CH : CH)^2$. A 103°, la réact. conduit à l'anhydride de l'ac. dicinnamylidènesuccinique, d'où l'on prépare facil. l'acide.

Le benzaldéhyde se cond. avec l'ac. itaconique pour former deux corps neutres : la diphénylheptènedilactone et l'isodiphénylheptènedilactone, qui sont réduites toutes deux par l'amalgame de Na en diphénylheptodilactone.

Enfin, la valérolactone se cond. avec l'ac. succinique en donnant un ac. monobasique $C^8H^{12}O^2$ et un corps neutre $C^9H^{10}O^4$, qui est l'anhydride d'un ac. bibasique, l'ac. valactènesuccinique. — Suit la partie expérim. — *A.*, **1904**, **331**, n° 2, 151-96; 12/2. Strasbourg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

William.-B. Schober, *L'acide propanetrisulfonique.* Le 1 : 2 : 3-tribromopropane est traité par le sulfite d'ammonium ; la tribromhydrine était préparée en traitant l'iodure d'allyle par le brome; purifié, il bout à 216°. Pendant la réaction, il se dégage de l'ac. sulfureux; les cristaux du sel d'ammonium de l'ac propanetrisulfonique se déposent en dernier par cristall. fract. des produits de la réaction; ce sel est très sol. dans l'eau avec abaissement de la temp., difficil. sol. dans l'alcool absolu, il est efflorescent, il ne fond pas à 360°, il crist. avec une mol. d'eau. Le sel de baryum, $(C^3H^5(SO^3)^3)^2Ba^3 + 5H^2O$, est difficil. sol. dans l'alcool chaud, d'où il crist. en cristaux minuscules, mal définis. L'étude de l'ac. propanetrisulfonique et de ses dérivés sera continuée.— *Am.*, **1904**, **32**, n° 2, 165-167; Août. (*E. Theulier.*)

S.-N. Naoumof, *Action de l'iode sur l'éther de l'acide disodiumdiméthylacétonedicarbonique.* Traitant par une sol. benzénique de I l'éther disodiumdisubstitué $CO^2C^2H^5.CNa(CH^3).CO.$

$CNa(CH^3).CO^2C^2H^5$, obtenu par action de C^2H^5ONa sur l'éther $CO^2C^2H^5.CH(CH^3).CO.CH(CH^3).CO^2C^2H^5$ en sol. benzénique, et, après évaporation du benzène, fractionnant le produit, on a séparé quatre fractions distinctes ; 1° portion dist. à 63° sous 10mm. : éther α-iodopropionique; 2° p. dist. de 75 à 78° sous 10mm. : éther de l'ac. méthylmalonique ; 3° p. passant de 145 à 148° sous 10mm. (env. 13 °/₀ de l'éther employé); 4° p. dist. à 173-171° sous 11mm. (env. même quant. que du précédent). La 3° fract., 145-148°, est une huile incolore; $D_4^{20} = 1,1038$; $N_\alpha^{20} = 1,4653$; s'épaissit à la longue; ne donne pas de crist. avec l'hydroxylamine ni avec la semicarbazide. L'analyse est d'accord avec la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad \rangle C - CO^2C^2H^5 \\ CO\langle \;\; | \\ \quad \rangle C - CO^2C^2H^5 \\ CH^3 \end{array}$$

Une sol. faible de KOH à froid ou l'éb. avec l'eau décomp. cet éther et donne un acide $C^6H^8O^2$, F. 124°, non encore étudié.

La 4° fraction, 173-175°, est une huile épaisse, jaune, de comp. $C^{12}H^{18}O^6$; par éb. avec SO^4H^2 elle donne une dicétone ; sa constitution probable est $CO^2C^2H^5.CHCH^3.CO.CO.CHCH^3.CO^2C^2H^5$. Sa formation s'explique par les éq. : $CO^2C^2H^5.CH(CH^3).CO.CH(CH^3).CO^2C^2H^5 + I^2 = CH^3CHI.CO^2C^2H^5 + ICO.CH(CH^3)CO^2C^2H^5$; $2ICO.CH(CH)^3.CO^2C^2H^5 + 2Na = 2NaI +$

$$\begin{array}{l} CO - CH(CH^3) - CO^2C^2H^5 \\ | \\ CO - CH(CH^3) - CO^2C^2H^5 \end{array}$$

. Ces recherches sont continuées. — Ж., **1903, 35**, [2], 172. Moscou, Université. (*Corvisy*.)

P. Mikhnovitch, *Sur l'acide β-éthylphényléthylénolactique*. L'allyléthyl-phénylcarbinol de Bogorodsky et Lioubarsky, oxydé à froid par une sol. de MnO^4K à 2 °/₀, a fourni un acide crist. en lamelles brillantes par refroidissement de sa sol. aq. : il est sol. dans l'éther et l'alcool, d'où il crist. par évaporation lente en prismes assez gros ; F. 118-121°. D'après l'analyse des sels, cet acide doit avoir la comp. $\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{array}\rangle COH - CH^2 - COOH$. — Ж., **1903, 35**, 1188-1195. Kazan, Université. (*Corvisy*.)

A. de Hemptinne, *Sur la synthèse de l'acide stéarique par les décharges électriques*. Quand on soumet à l'action de décharges électr. un mél. d'ac. oléique et d'hydrogène, il se prod. de l'ac. stéarique. L'opération se fait en mouillant avec de l'ac. oléique pur les parois d'un ozonateur Berthelot, l'ozonateur lui-même étant rempli d'hydrogène; on fait passer entre les parois du tube la décharge d'une bobine Rhumkorff. Les essais préliminaires complétés par des recherches en grand ont permis de constater la form. de l'ac. stéarique.— *Bl. Acad.* (Bruxelles), **1904**, 550-556; 10/5 [10/4]. Gand. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

N. et **A. Zaytsef**, *Sur l'attitude de quelques sels de l'acide dioxystéarique à température élevée*. En admettant pour l'ac. dioxystéarique la formule $CH^3.(CH^2)^7.CHOH.CHOH.(CH^2)^7.COOH$, la décomp. par la chaleur d'un sel de cet ac. devra donner un ac. glycidique $CH^3.(CH^2)^7\overset{O}{CH\;.\;CH}.(CH^2)^7.COOH$ ou l'un des ac. cétostéariques : $CH^3.(CH^2)^7.CO.(CH^2)^8.COOH$ et $CH^3.(CH^2)^8\,CO.(CH^2)^7.COOH$. Le sel de Ca, chauffé pendant 12h. à 165-170°, a été traité par HCl et l'acide formé a été enlevé par l'éther; cet ac. est crist., F. 75-76°; l'analyse concorde avec la form. $C^{18}H^{34}O^3$. Traité par $AzH^2OH.HCl$ et NaOH, il donne un liq. incrist. mais dont la comp. est sensiblement $C^{18}H^{34}O^2.AzOH$. On a donc un ac. cétostéarique; cet ac. est identique à celui de Baruch et a la structure : $CH^3.(CH^2)^7.CO.(CH^2)^8COOH$. Même résultat avec le sel de Zn. Le sel de Na ne se décomp. pas d'une façon aussi nette. — Ж., **1903, 35**, 1193-1197. Kazan, Université. (*A. Corvisy*.)

H. Rondel Le Sueur, *Action de la chaleur sur les acides α-hydroxycarboxyliques*. (I.) *Acide α-hydroxystéarique*. Voyez *Proc.*, **1904, 20**, 132. — *Soc.*, **1904, 85**, 827-838; Juin. Londres St Thomas's Hospital, Chem. Lab. (*Ed. Salles*.)

O. Silberrad et **T.-H. Easterfield**, *Etudes sur le carboxyglutarate d'éthyle. Action du bromocarboxyglutarate d'éthyle sur le sodiocarboxyglutaconate d'éthyle*. Il se forme l'α-carboxy-Δβα-glutaconate d'éthyle, dont la saponification donne un nouvel acide carboxyglutaconique qui se décompose rapidement en acide glutaconique et CO^2. — *Proc.*, **1904, 20**, 141; 11/6, et *Soc.*, **1904, 85**, 862-864; Juin. Cambridge, University Lab. (*Ed. Salles*.)

A.-E. Dixon, *Caproylthiocarbamide*. Voyez *Proc.*, **1904, 20**, 128. — *Soc.*, **1904, 85**, 807-812; Juin. Cork, Queen's College, Chemical Dep. (*E. Salles*.)

John C. Hessler, *Sur le nitrile phénylmalonique* (*article préliminaire*). La préparation et les propriétés des nitriles éthylmalonique et benzylmalonique et de leurs sels d'argent et de sodium ont été indiquées précédemment. Une étude de la décomp. de ces sels laissait prévoir que très probablement le métal est lié à l'azote. On espérait obtenir une certitude à ce sujet à l'aide des sels du nitrile phénylmalonique, d'où la préparation de ce corps. Le nitrile phénylmalonique fut préparé à partir de la phénylcyanacétamide, provenant elle-même de l'éther phénylcyanacétique. Ce dernier s'obtient par condensation du cyanure de benzyle avec l'éther éthylcarbonique au moyen du sodium; c'est une huile incolore, ins. dans H^2O, rap. miscible aux solvants organiques; il bout à 165°,5 sous 20mm., 275° à la pr. ordinaire avec légère déc.; p. sp. 1,09 à 22°; le sel de Na s'obtient par action du Na sur le précédent; c'est une poudre blanche, très hygroscopique.

Le phénylcyanacétamide s'obtient par action d'une sol. d'ammoniaque conc. sur l'éther phénylcyanacétique; F. 147°; pratiquement ins. dans l'eau, diff. sol. dans l'éther, lég. sol. dans l'alc. froid.

La nitrile phénylmalonique s'obtient en chauf. sous pression réduite d'abord à 120-125°, puis jusqu'à distillation, la phénylcyanacétamide et PCl^5; il fond à 68-69°, il est difficil. sol. dans l'eau et la ligroïne; il bout à 152-153° sous 21mm. Les alcalis ne le saponifient que lentement. Son sel de sodium est blanc quand il vient d'être préparé, puis il devient violet; on n'a pas réussi à préparer le sel d'argent.

L'ac. phénylcyanacétique, préparé par saponification de son éther éthylique, fond à 62-65°; par recristallisation on élève son p. f. de 10°.

Par action du nitrile phénylmalonique avec l'iodure de méthyle et une sol. alcoolique d'éthylate de Na, on obtient l'éther éthylique du phénylméthylcyanacétimide, bouillant à 153° sous 16mm.: p. sp. 1,06 à 23°.

Le nitrile phénylbenzylmalonique cristallise en aiguilles; il est facil. sol. dans l'éther et l'alcool, mais pratiquement insol. dans la ligroïne et l'eau. — *Am.*, **1904**, **32**, n° 3, 119-130; Août. (*E. Theulier.*)

W. Borsche et **M. Spannagel**, *Les éthers αβ-diacylpropioniques et les hydrazines primaires.* L'éther phénacylacétacétique se cond. avec la phénylhydrazine en donnant une monophénylhydrazone, qui, par fusion, perd H^2O pour se transf. en éther éthylique de l'ac. 2-méthyl-1:5-diphényl-Δ1:5-dihydropyridazine-3-carbonique. Celui-ci, par fusion avec KOH, perd de l'aniline, et donne l'ac. α'-phénylpyrrol-αβ-dicarbonique. — *A.*, **1904**, **331**, n° 3, 298-318; 23/2. Göttingen. Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

W.-M. Bruce, *Les éthers oxygénés de l'urée.* L'aut. a préparé un grand nbr. d'éthers d'acylisourées par la méth. de Stieglitz et Mc Kee. Les éthers asymétriques ont la propriété de se transf. spontanément, mais graduell., dans leurs isomères symétriques: RCO.AzR'C(OR'): AzH → (AzR'): C(OR').AzH(COR). Les iso-urées donnent les réact. les plus importantes des amidines : elles se condensent avec les éthers des β-oxy-acides pour former des pyrimidines, et avec l'éther oxalique pour donner les éthers oxygénés de l'ac. parabanique. Enfin, l'aut. a déterminé les constantes d'affinité de quelques éthers d'iso-urée. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 4, 419-36; Avril, et n° 5, 449-64; Mai. Univ. of Chicago, Kent Chem. Lab. (*L.*)

Treat-B. Johnson et **Samuel-H. Clapp**, *Recherches sur les pyrimidines.* VI. *Synthèse de la 2-amino-5-méthyl-6-oxypyrimidine.* Wheeler et Johnson ont décrit dans un précédent article la 2-oxy-6-amino-5-méthylpyrimidine et ont montré qu'elle se convertit plus ou moins rap. en thymine par hydrolyse. Les aut. décrivent dans cet article la seconde monoaminométhylpyrimidine

```
     AzH—CO
      |    |
H²AzC    C.CH³
     ||   ||
     Az—CH
```

, qui théoriquement devrait donner de la thymine par hydrolyse. Cette aminopyrimidine a été obtenue synthétiquement par condens. de la guanidine avec le formyléthylpropionate de soude; en dehors du produit final lui-même, on a isolé les produits intermédiaires. On trouve que, dans cette condensation, il y a trois phases : 1° une condensation de la guanidine avec le groupe formyle du formyléthylpropionate de soude donnant un éther acrylique; 2° une saponification de ce dernier en acide libre; 3° une condensation vers la pyrimidine avec perte d'une mol. d'eau. On n'a pas observé la formation intermédiaire d'éther guanidineacrylique, mais son existence est évidente car on a pu isoler l'ac. α-méthyl-β-guanidineméthylacrylique intermédiaire. On a observé que l'ac. β-guanidine acrylique est capable d'exister sous deux modif. isomériques. Un acide fond à 331-332° avec effervescence, l'autre à 318-320° en un liquide clair. Ces deux ac. peuvent être transformés par traitement avec les alcalis en la 2-amido-5-méthyl-6-oxypyrimidine.

La partie expérimentale comprend l'étude de la 2-amino-5-méthyl-6-oxypyrimidine, de son chlorure, de son picrate, du sulfate, du chlorure double de platine, de l'ac. trans-α-méthyl-β-guanidinacrylique, de l'ac. cis-α-méthyl-β-guanidinacrylique, la condensation du formiate d'éthyle avec le phtalimidoéthylacétate, la 2-éthylmercapto-5-phtalimido-6-oxypyrimidine, le sel de sodium de l'éther éthylique de l'ac. oxyméthylène-hippurique, la 2-éthylmercapto-5-benzoylamino-6-oxypyrimidine. — *Am.*, **1904**, **32**, n° 2, 130-145; Août. (*E. Theulier.*)

J.-A. Tsélikof, *Sur le triméthyltriméthylène.* L'aut. a autrefois obtenu, en collab. avec Zélinsky, un carbure qu'il a considéré comme le 1 : 1 : 2-triméthyltriméthylène; il l'a préparé par la réact. de Gustavson sur le bromure $(CH^3)^2CBr.CH^2.CHBr.CH^3$. Pour établir avec certitude la constitution de ce carbure, l'aut. en a réalisé la synthèse par les transformations $(CH^3)^2CH.COH + CH^3.COH$ → $CH^3.CH(OH).C(CH^3)^2COH$ → $CH^3.CH(OH).C(CH^3)^2.CH^2OH$ → $CH^3.CHBr.C(CH^3)^2.CH^2Br$ → $(CH^3)^2C—CH.CH^3$ (avec pont CH^2). — Ж., **1904**, **36**, 14. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

N. Démianof, *Sur la tétraméthylène-diamine.* L'aut. a trouvé autrefois que dans la réduction du comp. $C^6H^{12}Az^2O^4$, formé par action de Az^2O^3 et de Az^2O^4 sur le tétraméthyléthylène, il se produit une amine

```
(CH³)²C — C(CH³)²
      |     |
    AzH²   OH
```

. Il se forme aussi une tétraméthylène-diamine inconnue jusqu'ici (en proport. faible), que l'on sépare en profitant de l'insol. de son chlorhydrate dans l'alcool; cette diamine est

```
(CH³)²C —— C(CH³)²
      |     |
    AzH²  AzH²
```

. Le chlorhydrate est sol. dans l'eau, d'où il crist. par évaporation; de même le chloroplatinate, qui crist. en prismes orangés retenant H^2O de crist. ; le chloraurate par évaporation lente de sa sol. aq. forme des lamelles jaunes, brillantes; par refroidissement brusque de

sa sol. bouillante et saturée, il donne une poudre crist. jaune vif. — Ж., 1904, 36, 15. Moscou, Institut agronomique. (*Corvisy.*)

N.-D. Zélinsky, *Action du brome et de l'iode sur les composés organo-magnésiens des chlorures des carbures du naphte.* Il peut être utile de transformer les chlorures d'alkyles en iodures ou bromures; on peut parfois employer les dérivés organo-magnésiens. I ou Br en sol. dans l'éther anhydre réagissent facilement sur le chlorure de magnésium-cyclohexyle en donnant l'iodure de cyclohexyle, Eb. 180°, ou le bromure de cyclohexyle, Eb. 164-165°: $C^nH^{2n-1}MgCl + I^2 = C^nH^{2n-1}I + Mg<^{Cl}_{I}$. — Ж., 1904, 36, 12. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

N.-D. Zélinsky, *Action de l'oxygène sur les composés organo-magnésiens des chlorures des carbures du naphte.* La benzine, Eb. 70-72°, chlorurée, donne comme produit ppal un chlorure $C^6H^{11}Cl$, Eb. 134-137°; c'est en majeure partie un chloro-méthylcyclopentane; transformé en chlorure organo-magnésien et soumis à l'action de O, ce corps fournit un alcool $C^6H^{12}O$, Eb. 155-156°; c'est un dérivé du méthylpentaméthylène; l'aut. l'étudie actuellement.

La portion de la benzine bouillant à 90-92° donne par chloruration un chlorure $C^7H^{13}Cl$, Eb. 95-97° sous 143-145mm. et 145-146° sous 760mm., dont le comp. organo-magnésien fournit par action de O un alcool $C^7H^{14}O$, Eb. 157-159° sous 760mm.. Cet alcool paraît appartenir à la série du pentaméthylène. — Ж., 1904, 36, 13. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

N.-D. Zélinsky, *Action de l'oxygène sur les composés organo-magnésiens formés avec les chlorures des carbures du naphte.* Les comp. organo-magnésiens halogénés des carbures du naphte réagissent facilement avec O et donnent des corps qui, décomp. par l'eau, donnent des alcools : $C^nH^{2n-1}Cl + Mg + O = C^nH^{2n-1}O.Mg.Cl$; $C^nH^{2n-1}O.Mg.Cl + H^2O = C^nH^{2n-1}OH + MgCl(OH)$. P. ex., le chlorure de cyclohexyle et Mg, en présence d'éther et d'un peu de $AlCl^3$ comme catalyseur, ont formé un chlorure organo-magnésien qui réagissant avec O a donné une matière crist. dont la comp. est sensiblement $2\,C^6H^{11}O.MgCl + C^4H^{10}O$. Ce corps perd peu à peu l'éther $C^4H^{10}O$ dans le vide. Par l'eau, il fournit un cyclohexanol $C^6H^{12}O$, Eb. 161° sous 760mm.. Cet alcool a été caractérisé par diverses réact. — Le chlorure corresp. au β-méthylcyclohexanol est transformé de la même façon en cet alcool. En général, les chlorures, pourvu qu'on emploie un catalyseur comme $AlCl^3$, conviennent mieux pour ces transformations que les bromures et les iodures. — Ж., 1903, 35, 1280. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

P. Rabe, *Contribution à la connaissance des 1 : 5-dicétones* (II). L'aut. arrive à la conclusion que les 1 : 5-dicétones et les alcools cétoniques cycliques qui en dérivent, malgré leur étroite parenté, se distinguent nettement les unes des autres. Cela résulte : 1° de la façon différente de se comporter vis-à-vis des agents chimiques (éthylate de Na, ammoniaque et dér. ammoniacaux); 2° de l'isolement de comb. isomères de structure et desmotropes dans une série de ce groupe (éther méthylène-bis-acétacétique, formes α et β de l'éther de l'ac. méthylcyclohexanolonedicarbonique); 3° de la décomp. du phénomène de condensation en deux phases (formation de l'éther méthylènebisacétacétique déjà en l'absence d'un agent de condens., transposition de cette 1 : 5-dicétone en la combin. cyclique seulement en présence d'une substance basique comme la pipéridine).

La part. expérim. renferme d'abord les essais sur les prod. de condens. de l'éther acétacétique avec le formaldéhyde, puis les observations sur l'éther éthylidènebisacétacétique et la méthylènebisacétylacétone. — *A.*, 1904, 332, nos 1-2, 1-21; 31/3. Iéna, Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

P. Rabe et **A. Billmann**, *Contribution à l'explication des phénomènes de tautomérie. II. Sur les éthers β-cétoniques cycliques desmotropes-isomères.* Les aut. ont reconnu que les formes desmotropes-isomères des éthers des ac. 3 : 5-diméthylcyclohexanol-3-one-1-dicarbonique-4 : 6, 5-paranitrophényl-3-méthylcyclohexanol-3-one-1-dicarbonique-4 : 6 et 5-métanitrophényl-3-méthylcyclohexanol-3-one-1-dicarbonique-4 : 6 se transforment réciproquement l'une dans l'autre. A l'état fondu et en solutions, elles ne sont pas stables, mais donnent avec le temps des mélanges allélotropes de formes céto et énol, d'où, dans certaines conditions, les formes céto à plus haut point de fusion et solubilité moindre se séparent. — *A.*, 1904, 322, nos 1-2, 22-37; 31/3. Iéna, Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

N.-D. Zélinsky, *Sur l'isomérie des méthylcylclohexènes.* L'aut. donne les propriétés de deux méthylcyclohexènes qu'il a obtenus au moyen du β-méthylcyclohexanol dans des conditions différentes. L'un, Eb. 103°, ne réagit pas avec HCl, même à 100°. L'autre, Eb. 105°,5-106°,5, fixe lentement HCl à froid, rapidement à 100°, en tubes scellés (HCl étant en sol. dans l'éther anhydre), mais il reste du carbure non altéré, et ce résidu est identique au carbure (103°). Le produit de l'union avec HCl est un chlorure de méthylcyclohexyle; Eb. 149-150°; $D_4^{18,5} = 0,9711$. — Par action de Cl sur le méthylhexaméthylène, l'aut. avait obtenu un chlorure de méthylcyclohexyle différent, Eb. 159-160° $D_4^{18,5} = 0,9746$. — Par action de PCl^5 sur le β-méthylcyclohexanol, on obtient deux chlorures : Eb. 156-158° et 158-160°; $D_4^{18,5} = 0,9690$ et 0,9764, ayant tous deux un p. rot. droit. — Par action de PCl^3 sur le β-méthylcyclohexanol en tubes scellés, SMIRNOF avait préparé autrefois un chlorure, Eb. 158°; $D_4^{28} = 0,9630$. — Le chlorure formé par union de HCl au méthylcyclohexène n'est identique à aucun de ces chlorures; il a un caractère tertiaire. Le méthylcyclohexène Eb. 105,5-106°,5 est un mélange du premier et d'un isomère non isolé, à Eb. plus élevé. — Ж., 1903, 35, 1282. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

C. Loring Jackson et **Paul Shortt Smith**, *Sur certains dérivés du trichlorotrinitrobenzène.* Une sol. alcool. d'éthylate de soude réagit vivement avec le trichlorotrinitrobenzène, formant même à

la temp. ordinaire de l'éther triéthylique de la phloroglucine et de la trinitrophloroglucine; à froid on obtient avec le trichlorodinitrobenzène de l'éther diéthylique de la chlorodinitrorésorcine, qui donne l'éther triéthylique de la dinitrophloroglucine avec une sol. chaude d'éthylate sodique; le tribromodinitrobenzène donne deux éthers diéthyliques de la tribromodinitrorésorcine et l'éther triéthylique de la dinitrophloroglucine comme produits principaux à froid, tandis qu'à chaud un des éthers diéthyliques de la bromodinitrorésorcine est réduit à l'état d'éther diéthylique de la dinitrorésorcine.

Avec l'éther malonique sodique, un des atomes de chlore du trichlorotrinitrobenzène est remplacé par le radical de l'éther malonique ; mais, au lieu de l'éther malonique, on a un éther dichlorotrinitrophénylacétique fondant à 130-131°, provenant de la décomp. de l'éther malonique. Le tribromotrinitrobenzène, dans les mêmes conditions, donne l'éther bromonitrophénylmalonique.

Quand l'éther dichlorotrinitrophénylacétique est traité par l'éther malonique sodique, un second at. de Cl est remplacé par le radical de l'éther malonique ; mais on n'a pas pu déterminer si c'est l'éther chlorotrinitrophénylacétiquemalonique ou l'éther chlorotrinitrophénylènediacétique ; ce dernier serait le plus probable, ce corps fond à 147-148°.

L'éther dichlorotrinitrophénylacétique, traité par l'aniline, donne l'éther dianilinotrinitrophénylacétique, F. 201°, qui forme un composé avec le benzène.

Chauffé à 150-160° en tube scellé avec HCl conc., l'éther dichlorotrinitrophénylacétique est converti en 3 : 5-dichloro-2 : 4 : 6-trinitrotoluène fondant à 200-201°. La constitution de tous les composés envisagés dans cet article découle du fait qu'ils sont préparés en partant du 1 : 3 : 5-trichloro-2 : 4 : 6-trinitrobenzène symétrique. Nous renvoyons à l'original pour la partie expérimentale. — *Am.*, 1904, 32, n° 2, 168-181 ; Août. (*E. Theulier.*)

P. Hartley et **J.-B. Cohen**, *Produits de nitration des dichlorobenzènes isomériques*. Les aut. ont vérifié les conclusions de MORGAN (*Soc.*, 1902, 81 ; 1378), de BLANKSMA et TERWOGT, sur la nitration des *o-*,*m-* et *p*-dichlorobenzènes. Leurs travaux concordent avec ceux de ces derniers sauf dans le dernier cas; ils ont trouvé que le p-dichlorobenzène donne environ six fois autant du composé méta-dinitré que de son para-isomère. — *Proc.*, 1904, 20, 143 et *Soc.*, 1904, 85, 865-870 ; Juin. University of Leeds. (*Ed. Salles.*)

I. Iotsitch, *Action du magnésium sur la solution éthérée de p-dibromobenzène et de m-dibromoxylène*. L'aut. avait trouvé il y a deux ans que le monomagnésiumdibromobenzène, formé par action de Mg sur une sol. éth. de dibromobenzène, réagit sur CO^2 et donne de l'ac. p-bromobenzoïque, ce qui prouve qu'un seul Br entre en réact. En outre, ce dérivé magnésien réagit avec les aldéhydes, les cétones et les éthers sels en donnant des alcools. Avec l'ald. acétique, on obtient l'alcool $C^6H^4Br.CHOH.CH^3$, crist., F. 33-34° ; Eb. 128-130° sous 13mm.

L'acétone a donné l'alcool $C^6H^4Br.COH(CH^3)^2$ crist. ; F. 20-22° ; Eb. 135-137° sous 15mm.

Le chloral fournit l'alcool $C^6H^4Br.CHOH.CCl^3$, crist. F. 44-46° ; l'éther acétique de cet alc. est crist. ; F. 144-145°. En même temps, il se forme un peu de p-dibromodiphényle $C^6H^4Br.C^6H^4Br$.

Par action de Zn sur l'éther acétique de l'alcool bromotrichloré, il se forme du p-bromodichlorostyrolène $C^6H^4Br.CH:CCl^2$, F. 23-24°, Eb. 138-140° sous 15mm.

L'action de Mg sur la sol. éthérée de m-dibromo-4 : 6-xylène donne un dérivé magnésien qui réagit facilement avec CO^2 et forme l'ac. bromodiméthylbenzoïque. — Ces recherches sont continuées. — Ж., 1904, 36, 8. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

M.-T. Bogert et **H.-T. Beans**, *Le métaminobenzonitrile et quelques-uns de ses dérivés*. Le métaminobenzonitrile a été préparé par deux méthodes. L'une part de la métanitraniline et remplace le groupe aminé par le groupe cyanogène au moyen de la réaction de SANDMEYER. Les rendements sont plus faibles qu'avec le composé ortho, par suite de la tendance du chlorure de métanitrodiazonium à se doubler pour former un 3 : 3'-dinitrodiphényle par perte d'azote. L'autre consiste à nitrer directement le benzonitrile par un proc. analogue à celui de SCHÖPF et à réduire le nitronitrile par une sol. de $SnCl^2$ dans HCl conc. Le rend. est meilleur ; la base libre fond à 53-53°,5.

Le métaminobenzonitrile réagit avec les ac., leurs anhydrides et leurs chlorures, dans quelques cas avec leurs éthers, pour former des m-cyananilides. Ces substances sont les nitriles jusqu'alors inconnus d'acides déjà décrits ; elles sont généralement hydrolysées par H^2O alcaline en amides intermédiaires. En général, les dérivés de structure $X.CO.AzH.C^6H^4CAz$, où $X = AzH^2, AzH.C^6H^5$ ou OC^2H^5, subissent une décomp. intéressante par le chauffage : Deux mol. du comp. non symétrique réagissent pour former une mol. de chacun des deux comp. symétriques ; exemple : $2C^6H^5.AzH.CO.AzH.C^6H^4CAz = C^6H^5.AzH.CO.AzH.C^6H^5 + AzC.C^6H^4.AzH.CO.AzH.C^6H^4.CAz$.

Le métaminobenzonitrile réagit aussi avec le chloral et le bromal pour former des prod. d'addition et de condensation. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 5, 464-99 ; Mai. Columbia Univ., Havemeyer Lab. (*L.*)

C. Thode, *L'a-amidobenzhydrazide et ses dérivés*. Ce corps se prépare dans l'act. de l'hydrazine sur l'acide isatoïque ; il crist. du chlf. en aig. courtes, F. 123°. Chauffé à 200°, il perd AzH^3 et se transf. en benzoisopyrazolone, F. 206°. L'aut. en a prép. de nbx autres dérivés. — *J. pr.*, 1904, [2], 69, n°2, 92-104 ; 28/1. Dresde, Org. Lab. der Techn. Hochschule. (*L.*)

Lobry de Bruyn et **Sluiter**, *Transformation et vitesse de transformation de l'acétophénoxime en acétanilide*. Parmi les arrangements moléculaires connus en chimie organique, on rencontre la transformation des oximes sous l'influence d'un certain nbr. de réactifs en acides amides : $R^1:C:Az.OH \rightarrow R.COAzHR$. Ces réactifs sont $H^2SO^4, HCl, PCl^5, POCl^3, C^2H^4O^2, ZnCl^2$, alcalis.

L'oxime étudiée a été l'acétophénoxime, dont une forme seulement est connue et qui quantitativement se transforme en acétanilide : $C^6H^5.C(:AzOH).CH^3 \rightarrow C^6H^5HAz.CO.CH^3$.

La transpostition molécul. qui s'effectue sous l'influence de H^2SO^4 a été étudiée. Pour suivre les phases de la réaction, l'aut. détermine quantitativement la qtté d'acétanilide formée en présence d'oxime non transformée. Il ajoute H^2O ; l'anilide est hydrolysé par ébull. pendant qq. heures et $C^2H^4O^2$ peut être distillé et titré. L'excès d'oxime n'est pas transformé. La t. d'expérience est 60-65°. La réaction semble être du 1er ordre ; la vitesse constante ne change pas avec la conc. de l'oxime. La vitesse de transformation augmente avec la conc. de l'acide ; avec 99,2 °/o d'acide à 60°, toute l'oxime est transformée après 15'. Les résultats confirment l'hypothèse de BECKMANN, qui suppose un arrangem. molécul. interne, même si l'action de H^2SO^4 donnait un composé intermédiaire ; les expériences montrent que cette transformat. de 1 à 2 a lieu avec une grande vitesse. Le développt de chal. produit en mélangeant l'oxime avec H^2SO^4 fort indique aussi ce fait :

$$\underset{\text{I}}{\begin{matrix}RCR^1\\ \|\\ AzOH\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{II}}{\begin{matrix}RCR^1\\ \|\\ AzX\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{III}}{\begin{matrix}RCX + H^2O\\ \|\\ AzR^1\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{IV}}{\begin{matrix}RC = O\\ |\\ AzHR^1\end{matrix}}.$$

— *Ch. N.*, 1904, 90, 7-8 ; 1/7. (*Laurent.*)

J.-E. Mackenzie et **A.-F. Joseph**, *Action du méthanoate de sodium et de ses homologues sur le chlorure de benzophénone et le chlorure de benzylidène* (II). Le benzhydrol se forme dans la préparation des diisopropyloxy-diisobutyloxy- et diisoamyloxy-diphénylméthanes par l'action de leurs alkyloxydes respectifs sur le chlorure de benzyle.

On obtient l'anhydride du phényldi-β-hydroxynaphtylméthane par l'action du β-naphtol sur le benzaldéhyde. La nitration de l'anhydride donne des substances ayant de deux à six groupes nitrés. Traité par l'acide sulfurique fumant, l'anhydride fournit un acide β-naphtoldisulfonique. — *Proc.*, 1904, 20, 124-125 ; 30/5. (*Ed. Salles.*)

F. Ullmann, **G.-M. Meyer**, **O. Lœwenthal** et **E. Gilli**, *Sur les dérivés symétriques du biphényle.* Si l'on chauffe de l'iodobenzène avec du cuivre, on obt. du biphényle avec un bon rend. d'après l'équat. : $2C^6H^5I + 2Cu = C^6H^5.C^6H^5 + 2CuI$. Des recherches systématiques ont montré que cette synthèse s'étend à tous les dér. de substitution de l'iodobenzène. La t. de réact. de Cu et du dér. iodé est de 210-220° ; pour les dér. qui bouillent au-dessus de 220°, la réact. a lieu par simple chauffage en vase ouvert ; pour les subst. à point d'ébull. inférieur, il faut opérer en tube scellé. La réact. a lieu général. sans form. de prod. résineux et livre exclusivement des dér. sym. du biphényle.

Les aut. ont essayé de remplacer Cu par Mg, Zn, Fe et Ag, mais sans arriver à de bons résultats. Dans la part. expérim. sont décrits une quant. de dérivés. — *A.*, 1904, 322, nos 1-2, 38-81 ; 31/1. Genève, Lab. de Chim. de l'Univ. (*L.*)

O. Wallach, *Contribution à l'étude des terpènes et des huiles essentielles.* LXV. *Sur la phorone du camphre et son dédoublement.* L'aut. montre que la distillation de la phorone du camphre avec de l'eau, lorsqu'on les laisse tomber goutte à goutte dans un alcali en fusion, fournit une huile très riche en 1 : 2-méthylpentanone et acétone. Le dédoublement a lieu d'après l'équ. suiv. :

$$CH^2\begin{cases}CH(CH^3).CO\\ \qquad\quad |\\ CH^2 — C : C(CH^3)^2\end{cases} + H^2O = CH^2\begin{cases}CH(CH^3).CO\\ \qquad\quad |\\ CH^2 — CH^2\end{cases} + (CH^3)^2CO.$$

— *A.*, 1904, 331, n° 3, 318-33 ; 23/2. Göttingen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

M.-O. Forster, *Isonitrosocamphre.* Un isonitrosocamphre instable, F. 113°, obtenu par l'action du sodium et du nitrite d'amyle sur le camphre, est transformé en dérivé benzoylé jaune par l'action du chlorure de benzoyle dans la pyridine, tandis que le dérivé benzoylé incolore est produit semblablement avec l'isonitrosocamphre stable. La lumière les décompose en anhydrides des ac. benzoïque et d-camphrenitrilique. Le ferricyanure de potassium les oxyde en un peroxyde instable $C^{20}H^{28}O^4Az^2$. L'aut. a étudié les o- et m-méthyl éthers de l'isonitrosocamphre et différentes dioximes de la camphrequinone. — *Proc.*, 1904, 20, 138 ; 11/6, et *Soc.*, 1904, 85, 892-913 ; Juin. Londres, Royal College of Science. (*Ed. Salles.*)

L.-A. Tchougaef, *Sur quelques dérivés de l'acide menthylxanthogénique et sur les menthènes de diverses provenances.* La plupart des réactions employées jusqu'ici pour obtenir les menthènes ne fournissent que des mélanges d'isomères. L'aut. pense que la méthode xanthogénique seule a pu jusqu'ici donner un menthène pur ; la réaction ne donnerait lieu à aucune isomérisation.

Le mentholate de Na traité par CS^2 fournit le menthylxanthogénate de Na, $C^{10}H^{19}OCSSNa$; c'est ce corps qui est le point de départ des recherches de l'aut.

L'éther méthylique de l'ac. menthylxanthogénique, $C^{10}H^{19}OCSSCH^3$ s'obtient par réaction de $C^{10}H^{19}OCSSNa$ avec CH^3I ou avec $SO^4(CH^3)^2$. Crist. prismatiques, F. 39°, sol. dans l'éther, le benzène, le toluène, le chloroforme, moins sol. dans les alc. méthylique et éthylique, insol. dans l'eau ; p. rot. gauche, variant un peu avec le solvant. Par distill. sèche, il se décompose selon l'équation : $C^{10}H^{19}OCSSCH^3 = C^{10}H^{18} + CSO + CH^3SH$. Le menthène ainsi obt. a les const. : Eb. 167°,9 sous 751mm. ; $[\alpha]_D = + 116°,74$; $D_4^{20} = 0,8122$; $N_D^{20} = 1,45242$, d'où MR = 45,77 (théor. 45,63).

L'éther éthylique $C^{10}H^{19}OCSSC^2H^5$ est un liq. épais jaune clair, sol. dans l'éther, le benzène, le chloroforme, le toluène, peu sol. dans l'alcool froid, insol. dans l'eau ; à basse tempér. il se solidifie en une masse crist. ; F. 9°, $D_4^{21} = 1,0192$; se décomp. comme le précédent et donne un menthène ayant presque exactement les mêmes const.

Le *menthyldixanthogénide* $C^{10}H^{19}OCS.S.S.SCOC^{10}H^{19}$ s'obtient par action de I sur $C^{10}H^{19}OCSSNa$ en sol. éthérée ; crist., F. 92°,5-93°. Ce corps se décomp. par la chaleur; le menthène formé a un p. rot. un peu moindre que les précéd. ; il doit retenir un peu de menthol.

Le *thioanhydride de l'ac. menthylxanthogénique* $(C^{10}H^{19}OCS)^2S$ se prépare par action de C^2H^5OCOCl ou de CH^3OCOCl sur $C^{10}H^{19}OCSSNa$. Crist. tabulaires du syst. rhombique ; F. 148-149° ; sol. dans l'éther, le benzène, le toluène, le chloroforme, peu sol. dans l'alcool froid ; insol. dans l'eau. Se décomp. vers 170° selon l'éq. : $(C^{10}H^{19}OCS)^2S = C^{10}H^{18}, C^{10}H^{19}OH + CSO + CS^2$. Le menthène ainsi obtenu est identique à celui des éthers xanthogéniques.

Le *menthylxanthogénamide* $C^{10}H^{19}OCSAzH^2$ se prépare par action de AzH^3 alcool. sur un des composés xanthogéniques précéd. ; prismes monocliniques, F. 144-145° ; sol. dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, peu sol. dans l'éther de pétrole, presque insol. dans l'eau. Chauffé au delà de 200°, il se décomp. en AzH^3, CSO et menthène identique aux précéd. Chauffé avec les alcalis alcool. il se décomp. selon l'éq. : $C^{10}H^{19}OCSAzH^2 + KOH = C^{10}H^{19}OH$ (menthol) $+ KSCAz + H^2O$.

Le *diphényl-1 : 2-menthyliminoxanthide* $C^6H^5.C\begin{matrix}\diagup Az.C^6H^5 \\ \diagdown SCSOC^{10}H^{19}\end{matrix}$ se forme par action du chlorure d'imide $C^6H^5C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup Az.C^6H^5 \\ \diagdown Cl\end{matrix}$ sur le $C^{10}H^{19}OCSSNa$ en sol. benzénique. Aig. soyeuses, rouge orangé ; F. 105-106° ; sol. dans l'éther, moins sol. dans les alcools méthylique et éthylique ; se décomp. à 170° en $C^6H^5C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup Az.C^6H^5 \\ \diagdown SH\end{matrix}$, CSO et menthène identique aux précéd.

La plupart des composés renfermant le radical $C^{10}H^{19}O$ autres que les dérivés xanthogéniques ne se décomp. qu'à une tempér. plus élevée, et les menthènes qu'ils fournissent ont généralement subi des isomérisations possibles, ce qui ne parait pas avoir lieu avec les dérivés xanthogéniques.

L'aut. s'est assuré de l'homogénéité du menthène xanthogénique par diverses réact. : oxydation, transformation en nitrosochlorure. Ni dans le menthène, ni dans le nitrosochlorure, on n'a pu observer aucune isomérie, ni chimique, ni stérique. Le nitrosochlorure $C^{10}H^{18}AzOCl$ par les alcalis donne l'oxime $C^{10}H^{17}AzO$ de la cétone $C^{10}H^{16}O$; cette menthénone, isomère de la pulégone, réduite par Na et l'alcool reproduit, non un menthénol, mais le menthol lui-même. On réalise ainsi un cycle fermé de réact. Les const. de la menthénone sont : Eb. 212° ; $D_4^{20} = 0{,}9158$; $[\alpha]_D = 77°{,}97$; $[n]_D = 1{,}47309$; sa structure ne peut être que (I). Le menthène xanthogénique doit être le menthène Δ_3, c'est-à-dire (II).

```
                CH²     CO        9                      CH²     CH
               /  2   3   \      CH3                    /          \\
    CH3.CH   <              >C.CH<         CH3.CH   <               >C — CH(CH3)2.
     7    1    \  6   5  //4   8  CH3                   \           /
                CH²     CH       10                      CH²     CH²
                   (I)                                      (II)
```

— Ж., 1903, 35, 1116-1179. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

W.-A. Tilden, *Action du chlorure de nitrosyle sur le pinène.* Voyez *Proc.*, 1904, 20, 122. — *Soc.*, 1904, 85, 759-764 ; Juin. Londres, Royal College of Science. (*Ed. Salles.*)

A. Sapojnikof, V. Rdoultovsky et **P. Helvig**, *Sur les mélanges des nitrophénols avec le naphtalène. Acide picrique et naphtalène.* La courbe des pts de fusion de ces mélanges, partant du F. 80° de $C^{10}H^8$, s'abaisse jusqu'au pt eutectique 77°,5 corresp. à 12,30 mol. de $C^6H^2(AzO^2)^3OH$ pour 87,70 mol. de $C^{10}H^8$; elle remonte jusqu'au pt de moindre fusibilité 149°,5 corresp. au mélange en quant. équimol. des deux corps ; puis elle s'abaisse jusqu'au pt eutectique 115° corresp. à 91,41 mol. de $C^6H^2(AzO^2)^3HO$ et 85,9 mol. de $C^{10}H^8$, et enfin elle se relève jusqu'à 122°,5, F. de l'ac. picrique.

Dinitrophénol-2 : 4 et naphtalène ; orthonitrophénol et naphtalène. Déjà résumé d'après une communication antérieure.

Trinitrocrésol et naphtalène. Mélanges analogues à ceux de l'ac. picrique. Deux pts eutectiques : 76°,4 corresp. à 5,55 mol. de trinitrocrésol et 95,5 de naphtalène ; 87° corresp. à 93 mol. de trinitrocrésol et 7 mol. de naphtalène ; pt de moindre fusibilité à 124°,5 pour des quant. équimol. des composants. — Ж., 1903, 35, 1072-1098. Saint-Pétersbourg, Académie d'artillerie. (*Corvisy.*)

F.-B. Power et **F.-H. Gornall**, *Constitution des graines de chaulmoogra.* Les graines contiennent une huile dont l'hydrolyse donne du glycérol et un mél. d'ac. gras de la série $C^nH^{2n-4}O^2$, contenant une chaine fermée et une liaison éthylénique. Le terme le plus élevé de ces homologues a reçu le nom d'ac. chaulmoogrique ; il a été isolé à l'état de pureté et a comme formule $C^{18}H^{32}O^2$. On a aussi pu identifier l'ac. palmitique.

Le gâteau d'où ce mélange a été extrait par compression contenait, outre les ac. formique et acétique, une faible portion d'éthers volatils et une substance huileuse $C^{18}H^{32}O^2$ isomérique de l'ac. chaulmoogrique. — *Proc.*, 1904, 20, 135-136 ; 11/6, et *Soc.*, 1904, 85, 838-851 ; Juin. Londres, Wellcome Chemical Research Lab. (*Ed. Salles.*)

F.-B. Power et **F.-H. Gornall**, *Constitution de l'acide chaulmoogrique.* Etude d'un certain nombre de dérivés. — *Proc.*, 1904, 20, 136-137 ; 11/6, et *Soc.*, 1904, 85, 851-861 ; Juin. Londres, Wellcome Chemical Research Lab. (*Ed. Salles.*)

F. Ullmann, *Etudes dans la série du carbazol.* L'aut. a trouvé que la méth. de prépar. du carbazol au moyen du phénaziminobenzène se prête très bien à l'obtention de carbazols substitués asym.

Tous les dér. du phénaziminobenzène étudiés se décomp. par chauffage avec dégag. d'Az et form. de carbazols ; dans certains cas, il se forme en même temps de l'acridine :

Az — Az — Az — CO^2H — H^3C → AzH CH^3 ou Az — CH

Dérivé du carbazol. Acridine.

Les dérivés phénazimidés nécessaires se forment par act. de l'ac. nitreux sur les o-diamines alphylées, prov. de la réduction des dér. nitrés. — *A.*, **1904**, **331**, nos 1-2, 82-104 ; 31/1. Genève, Lab. de Chim. de l'Univ. (*L.*)

A. Michaelis, *Recherches dans la série de la thiopyrine.* L'iodhydrate de thiopyrine se transpose par distillation en iodhydrate de pseudothiopyrine isomère. La thiopyrine se cond. facil. avec la plupart des iodures d'alkyle en donnant des iodalkylates. Elle est oxydée par Cl avec form. d'un trioxyde.

On prép. fac. les thiopyrines homologues : méthyl-, éthyl-, allyl-, propyl-thiopyrines et leurs trioxydes, ainsi que les pseudothiopyrines isomères. — *A.*, **1904**, **331**, no 2, 197-244 ; 12/2, Rostock, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

A. Michaelis, *Sur les thio et les séléno dérivés des Az-alkylpyridones et lutidones.* L'iodométhylate d'α-iodopyridine, qui est facil. transf. par KOH en Az-méthyl-α-pyridone, donne avec KSH l'Az-méthyl-α-thiopyridone (I), et avec KSeH l'Az-méthyl-α-sélénopyridone (II). De la même façon,

(I) C, HC, CH, HC, S, C, Az.CH^3 — (II) C, HC, CH, HC, Se, C, Az.CH^3 — (III) C, HC, CH, CH^3.C, S, C.CH^3, Az.CH^3

l'iodométhylate de γ-chlorolutidine donne une Az-méthyl-γ-thiolutidone (III) et une Az-méthyl-γ-sélénolutidone.

Ces corps se comb. facil. aux iodures d'alkyles pour fournir des iodalkylates, qui se décomp. par chauffage en iodures d'alkyle et dérivés thiométhyliques de la pyridine ou de la lutidine. Ils forment également par oxydation des trioxydes. — *A.*, **1904**, **331**, no 2, 245-64 ; 12/2. Rostock, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

W. König, *Sur une nouvelle classe de matières colorantes dérivant de la pyridine.* L'aut. a const. qu'en faisant agir le bromure de cyanogène sur la pyridine, puis l'aniline sur le prod. obtenu, on obt. une belle mat. colorante rouge. Celle-ci doit être consid. comme un bromure d'α-aniidophényldihydropyridonium :

CH, HC, CH, HC, CH.AzHC^6H^5, HAz, Br, C^6H^5

L'aut. a obt. de la même façon des mat. col. analogues avec la m-xylidine, la ψ-cumidine, l'α et β-naphtylamine, etc. — *J. pr.*, **1904**, [2], **69**, no 3, 105-137 ; 10/2. Dresde, Org. Lab. der Techn. Hochschule. (*L.*)

Combustibles et chauffage

E.-E. Sommermeier, *Formes sous lesquelles le soufre se présente dans la houille ; leur valeur calorifique et leur effet sur l'exactitude des pouvoirs calorifiques calculés par la formule de* Dulong. L'aut. a observé que, dans la grande majorité des échantillons examinés, le soufre se trouve presque entièrement à l'état de pyrites et de S organique ; on trouve rarement du S libre et seulement des traces de sulfates. La formule de Dulong représente la valeur calorifique d'une houille d'après sa composition par 8080 C + 34.460 (H — 1/8 O) + 2250 S. L'aut. a reconnu que, quand le S est présent dans la houille comme pyrite, la valeur 2250 de la formule de Dulong est trop faible de 665 calories, et le résultat obt. par application de la formule est trop faible de 6,6 cal. pour chaque pour cent de S présent dans la pyrite. En outre, l'oxygène, dans l'analyse, étant déterminé par différence, si l'on ne tient pas compte de l'O pris à l'air pour former Fe^2O^3 avec le fer des pyrites, les résultats pour l'hydrogène par la formule de Dulong seront trop élevés de 16,2 cal. pour chaque pour cent de S présent dans les pyrites. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, no 5, 555-68 ; Mai. Columbus, Ohio State Univ., Metallurgical Lab. (*L.*)

J. Zellner, *Progrès réalisés dans la fabrication des charbons artificiels.* Leurs usages s'étendent chaque jour, et il existe une trentaine d'installations qui préparent ces charbons par différents procédés. Comme mat. première, on emploie le charbon de cornue, et à défaut le charbon de bois, ou des anthracites pauvres en cendres. La matière est pulvérisée, mélangée ou non de goudrons, agglomérée à la presse hydraulique et calcinée. Souvent, après cette première calcination, on transforme le charbon en graphite par chauffage au four électrique. Le prix des électrodes est ainsi considérablement augmenté, mais elles sont meilleures conductrices et résistent beaucoup mieux aux agents chimiques. Dans la fabrication des balais de dynamo, on mélange souvent au charbon 30 à 40 % de Cu, dans le but de les rendre plus conducteurs. Pour la fabrication des charbons à arc,

on mélange souvent au charbon des sels alcalins : fluorures, silicates, borates; on obtient ainsi un arc plus long, doué d'un pouvoir éclairant plus considérable, mais moins fixe, et laissant tomber une scorie fondue. On peut facilement obtenir des flammes colorées, en y ajoutant des fluorures de Cu, Ba ou Sr. Le poids total des sels à employer doit être les 15 °/₀ de celui du charbon, pour obtenir le maximum d'effet. — *Z. angew. Ch.*, **1904**, **17**, 499-505; 15/4. (*L. François.*)

Distillation pyrogénée.

E. Schilling, *Les progrès de l'Industrie du gaz.* L'emploi du gaz pour l'éclairage s'est légèrement restreint, par suite des progrès de l'électricité et de l'éclairage à l'incandescence; mais il a beaucoup gagné dans le domaine du chauffage ou de la production de la force motrice. Le gaz est la forme qui permet d'utiliser de la façon la plus parfaite l'énergie du combustible; aussi on a cherché à en produire par différents procédés. Le gaz pauvre et le gaz à l'eau ont des usages qui s'étendent de jour en jour. Pour l'éclairage, on carbure le gaz à l'eau, à froid ou à chaud suivant la volatilité de l'hydrocarbure employé; une pratique très recommandable est celle qui consiste à le diriger dans les cornues à distillation du gaz; on utilise ainsi des carbures qui sans cela seraient détruits par la paroi rouge de la cornue, et on obtient un gaz mixte de bonne qualité. Les progrès accomplis dans ces dernières années sont surtout d'ordre mécanique; par exemple, l'emploi des appareils mécaniques pour charger les cornues s'est beaucoup répandu et a permis d'abaisser considérablement les prix de revient du gaz. — *Z. angew. Ch.*, **1904**, **17**, 357-362; 18/3. (*L. François.*)

K.-V. Charitchkof, *Fractionnement du naphte à froid.* On peut séparer le naphte en diverses fractions en le précipitant de sa sol. dans l'alc. amylique (fusel) par des quant. croissantes d'alc. éthylique; recommençant les mêmes opérations sur les fractions précipitées que l'on a redissoutes, on arrive à séparer des carbures homogènes. L'aut. a séparé ainsi du naphte de Grosnyi les carbures; $C^{19}H^{36}$, $D^{15} = 0{,}8935$; $C^{21}H^{40}$, $D^{15}_{15} = 0{,}905$; $C^{24}H^{46}$, D^{15}_{15} 0,913; $C^{35}H^{68}$, $D^{15}_{15} = 0{,}916$.

Cette méthode de fractionnement est utile dans le lab. technologique pour déterminer la quant. d'huiles de graissage contenue dans le naphte: après séparation de la benzine et de la kérosine et élimination des produits résineux et attaquables par SO^4H^2, le contenu en huiles de graissage est proport. à la quant. des carbures insol. dans le mélange à vol. égaux des alc. amylique et éthylique. — Ж., **1903**, **35**, 1287. Grosnyi, Lab. du Chemin de fer de Vladicaucase. (*Corvisy.*)

A.-M. Nastukof, *Action de la formaline sur les produits de la distillation du naphte du Caucase.* La formaline (sol. aq. d'ald. formique à 40 °/₀) en présence de SO^4H^2, réagit avec les produits de la distill. du naphte qui passent au-dessus de 100°, d'autant mieux que le pt. d'éb. est plus élevé. Il se forme une matière solide, jaune brun, mais il reste un résidu de carbure incapable de réagir avec la formaline. — Pour certaines fractions passant de 200 à 250°, 60 à 70 °/₀ des carbures sont transformés en matière solide. L'étude est continuée. — Ж., **1903**, **35**, 1286. (*Corvisy.*)

Graisses, Huiles, Savons, Bougies, Acides gras, Pétrole.

W.-D. Richardson, *Existence de " leaf lard " à haut indice d'iode.* Le " leaf lard " est la graisse obtenue à température modérément élevée des parties internes de l'abdomen du porc. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 4, 382-74; Avril. Chicago, Lab. of Swift and Co. (*L.*)

G. Fendler, *Sur la margarine qui brunit et qui mousse.* Il résulte des rech. de l'aut. que : la mousse prod. par le beurre naturel n'est pas due à la présence de savon; la mousse et le brunissement de la margarine peuvent être provoqués par l'addition de 2 °/₀ de jaune d'œuf ou de 0,2 °/₀ de lécithine; au point de vue du brunissement, la présence de petites quantités de sucre est également nécessaire. — *R. Fett-Harz-Ind.*, **1904**, **11**, 122-24; Juin. Berlin, Pharmazeutisches Institut d. Universität. (*Willenz.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

R. Corradi, *Dosage volumétrique du bichlorure de mercure dans les pastilles de sublimé corrosif.* La méthode de l'aut. se fonde sur l'action de l'iodure de potassium sur le bichlorure de mercure. — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 424-427; Juin. Turin. (*Rossi.*)

G. Griggi. *Nouvelle méthode de dosage volumétrique du cuivre et son application à l'analyse du sulfate de cuivre et de ses mélanges avec le soufre.* La méthode proposée par l'aut. se fonde sur la réduction des sels de cuivre par l'hydroxylamine en sol. alcaline, avec formation d'oxydule de cuivre, suivant l'équation : $2AzH^2OH + 4CuO = 2H^2O + 2Cu^2O + Az^2O$. — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 392-394; Juin. Alessandria. (*Rossi.*)

T.-C. Cloud, *Dosage de petites quantités de bismuth dans le cuivre et les minerais de cuivre.* Réact. nécessaires. *Sol. de nitrate de bismuth.* Dissoudre de l'oxyde de bismuth pur dans $HAzO^3$ et diluer de manière à ce que 1cc· = ogr·,0001 Bi. Il faut qu'il y ait assez de $HAzO^3$ en présence pour empêcher la pptation de sel basique. *Sol. de nitrate de plomb.* Dissoudre 6gr. Pb pur dans $HAzO^3$, évaporer jusqu'à expulsion de l'excès de $HAzO^3$ et dépôt de cristaux de $PbAzO^3$ qu'on reprend par l'eau de manière à faire 1l.. *Sol. d'iodure de potassium.* 35gr. KI dans 4l. d'eau. La sol. bismuthique à examiner, qui doit être exempte de plomb, est additionnée d'un vol. connu de solution titrée de plomb et on y ppte le plomb par KI. L'opération se fait dans un tube de NESSLER, et on compare la

teinte du ppté prod. avec celle des pptés formés, dans les mêmes conditions, dans des vol. connus de la sol. titrée de bismuth. On opère les essais comparatifs de la manière suivante : $5^{cc.}$ de solution titrée de plomb sont versés dans un tube de NESSLER, on y ajoute $1^{cc.}$ $HAzO^3$ (1:24) et ensuite un vol. connu de solution titrée de bismuth. On porte à $25^{cc.}$ au moyen d'eau, on ajoute la sol. de KI et on parfait le vol. jusqu'à la marque ($50^{cc.}$). Après avoir bien agité, on abandonne au repos pendant 15-20 min. avant de comparer la teinte obtenue.

Lorsqu'il s'agit de cuivre métallique on proc. comme suit : On dissout une quantité convenable de subst. dans $HAzO^3$. A la sol. fr. on ajoute lentement du Na^2CO^3 jusqu'à form. d'un ppté permanent. Après repos de 3-$4^{h.}$, on recueille le ppté sur un filtre, et, sans laver, on le dissout dans HCl et on ppte par H^2S. On lave le ppté ainsi obtenu avec une sol. de H^2S, après quoi on le dissout dans $HAzO^3$ en recevant la sol. dans un ballon de $250^{cc.}$. Si le cuivre renferme beaucoup de plomb, on évapore la sol. primitive en présence de H^2SO^4 et on élimine le $PbSO^4$ avant de traiter à l'H^2S. De la solution portée à $250^{cc.}$ on prélève $125^{cc.}$ auxquels on ajoute $5^{cc.}$ de sol. titrée de plomb. Après avoir bien agité, on neutralise par AzH^3 et on ajoute goutte à goutte, et en agitant, un très léger excès de carbonate d'ammonium et finalement un excès de AzH^3. On chauffe au b.-m. et on laisse refroidir. Le ppté formé est recueilli sur un petit filtre et lavé à l'eau contenant du carbonate d'ammonium, jusqu'à déplacement de tout le cuivre. On dissout alors le ppté dans $HAzO^3$ dil. et on évapore la solution ainsi obtenue jusqu'à form. de cristaux de nitrate de plomb. On reprend par un peu d'eau, on transvase dans un tube de NESSLER et on continue comme décrit plus haut. Dans le cas de minerais de cuivre, on attaque la subst. par un mélange de $HAzO^3$ et de H^2SO^4 et on évapore jusqu'à apparition de vapeurs de ce dernier. Le résidu, refroidi, est repris par l'eau, la solution est additionnée de 1-2 gouttes d'ac. chlorhydrique et filtrée. On soumet le filtrat à l'action de H^2S et on continue comme pour le cuivre métallique. — *J. Soc. Ch. Ind.*, **1904**, **23**, 523-24 ; 31/5, [2/5*]. Section de Londres. (*Willenz.*)

Utz, *Sur l'analyse d'ustensiles étamés.* Dans un petit matras de $50^{cc.}$ env., on chauffe $0^{gr.},5$ d'alliage à essayer avec 7-$8^{cc.}$ H^2SO^4 conc. Après quelque temps, la prise d'essai est entièrement dissoute, lorsque l'alliage est exempt de plomb. S'il en contient, il se dépose au fond du matras une quantité plus ou moins forte de $PbSO^4$. Dans ce cas, on additionne la sol. sulfurique d'env. $20^{cc.}$ de sol. d'oxalate d'ammonium (1 + 19), d'un peu d'eau et d'un égal vol. d'alcool. On laisse déposer et on recueille le $PbSO^4$, après l'avoir lavé à l'alcool dil. — *Oest. Ch. Ztg.*, **1904**, **7**, 271-72 ; 15/6. Wurtzbourg, Chem. Abteilung der hygienisch-chem. Untersuchungsstation. (*Willenz.*)

M. Nicloux, *A propos de la note de M.* POZZI-ESCOT : « *Dosage de l'alcool par la méthode* NICLOUX *dans les solutions très diluées.* » Article dans lequel l'aut. combat la critique dernièrement parue sous la signature de M. POZZI-ESCOT et rappelle les principales phases de sa méthode. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 214 ; Juin. (*G. Reverdy.*)

R. Rosenthaler, *Un procédé de dosage titrimétrique du sucre.* Le proc. imaginé par l'aut. est basé sur le fait que les sucres réducteurs se transforment en ac. sous l'action oxydante de solutions alcalines de cuivre, ce qui fait qu'une partie de l'alcali de la solution cuprique est neutralisée par l'ac. provenant du sucre. En déterminant le titre de la solution cuprique avant et après réduction, on peut évaluer la quantité de sucre en présence. Les essais de l'aut. ont prouvé que $1^{cc.}$ de *différence d'acidité* = $0^{gr.},0225$ de dextrose ou de lévulose anhydres. Le liq. cuprique a la comp. suivante : $CuSO^4$ crist. $17^{gr.},5$: glycérine $75^{gr.}$; citrate de sodium $125^{gr.}$; NaOH à 15 % $100^{gr.}$; eau q. s. pour $1^{l.}$. Après 3-4 jours de repos, on filtre sur l'amiante.

On détermine le titre de la sol. alcaline de cuivre en filtrant 30-$40^{cc.}$ sur un creuset de GOOCH, de manière à la débarrasser d'oxyde cuivreux qu'elle pourrait contenir. On lave avec $150^{cc.}$ d'eau, on ajoute de la phénolphtaléine et une quantité suffisante d'ac. sulfurique ou chlorhydrique N/1 pour en avoir un léger excès. On fait alors bouillir pendant $10^{m.}$ et on ajoute de l'alcali N/1 jusqu'à apparition de la teinte rouge et 1 goutte d'ac. N/1 pour la faire disparaître. Quant au rapport sucre à différence d'acidité, on le détermine de la manière suivante. $5^{cc.}$ de solution sucrée à 1 % env. (renfermant env. $0^{gr.},05$ de sucre) sont additionnées de $20^{cc.}$ d'eau et de $30^{cc.}$ de solution cuprique, et on fait bouillir pendant 5 minutes. On filtre sur un creuset de GOOCH et on continue comme plus haut. On opère de la même manière pour doser le sucre, en ayant soin que la prise d'essai renferme toujours sensiblement $0^{gr.},05$ de sucre. — *Fr.*, **1904**, **43**, 282-85 ; Mai. Strasbourg, Pharmazeutisches Institut. (*Willenz.*)

F. Mallmann, *Formaldéhyde dans le vin.* Ayant eu à examiner un vin suspect, l'aut. a eu l'occasion de constater l'existence d'un prod. de conservation nouveau, le *stérisol*, composé essentiellement de formaldéhyde et de chlorure de sodium. Il estime que, pour le moment du moins, l'emploi du formaldéhyde ou de prod. formaldéhydiques ne font pas partie du traitement en vue d'améliorer le vin et il est d'avis qu'il faut condamner un vin contenant du formaldéhyde. Mais il faut proc. avec prudence, pour rech. cette subst. dans le vin. La réact. à la phénylhydrazine d'ARNOLD donne, comme on sait, des résultats positifs en présence de l'acétaldéhyde, qui peut se rencontrer dans les vins purs. Les méthodes de convention également ne sont pas certaines. L'aut. reviendra encore sur la question de la rech. du formaldéhyde dans le vin. — *Z. öffentl. Ch.*, **1904**, **10**, 165-66 ; 15/5, [27/4]. Trarbach-sur-Moselle. (*Willenz.*)

Beau, *Dosage de l'acide citrique dans le lait.* La prés. de l'ac. citrique dans le lait étant certaine, l'aut., après avoir énuméré les proc. de dosage, indique une nouv. méth. rapide basée sur le proc. DENIGÈS pour le dos. de l'acétone. — *Rev. gén. du lait*, **1904**, **3**, 385-396 ; 15/6. Ec. nat. d'ind. laitière de Poligny (Jura). (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Archetti, *Sur la recherche du phénocolle dans les cas d'empoisonnement.* Le phénocolle ou amidoacéto-p-phénétidine $C^6H^4.O.C^2H^5.AzH.COCH^2.AzH^2$ constitue une poudre blanche, F. 105°,5, sol. dans l'alcool, peu sol. dans l'eau, le bzn. et le chlf. Avec l'eau de brome, la sol. aq. donne un ppté rouge brun, avec le chlorure ferrique, il n'y a pas de réact. bien nette. La poudre, traitée par H^2SO^4, se dissout sans coloration, à une chaleur modérée, et cette solution, additionnée de bichromate de potassium, prend successivement une coloration brune, puis verdâtre. Un mélange desséché de phénocolle et de quelques gouttes de KOH donne avec Fe^2Cl^6, après neutralisation par HCl, une très forte coloration violette. La réaction a lieu d'après l'équation :

$$C^6H^4.O.C^2H^5.AzHCO.CH^2AzH^2 + KOH + H^2O = \underset{\text{p-amidophénol}}{C^6H^4.OH.AzH^2} + \underset{\text{glycocollate de K}}{CH^2AzH^2.COOK} + C^2H^5OH.$$

L'éth., agité avec la sol. aq. du chlorhydrate de phénocolle, n'extrait pas la moindre trace de ce corps ; mais, en mettant en liberté le phénocolle par l'addition d'un alcali, il passe facil. dans le solvant en question. Si donc le phénocolle pouvait traverser l'organisme sans subir de décomp., on pourrait le retrouver aisément par le proc. Stas-Otto.

Des essais, faits par l'aut. sur des lapins et sur lui-même, ont montré qu'en traversant l'organisme, le phénocolle se dédouble suivant l'équation :

$$C^6H^4.O.C^2H^5.AzHCO.CH^2AzH^2 + 2H^2O = C^6H^4.OH.AzH^2 + CH^2AzH^2.COOH + C^2H^5.OH$$

L'urine, traitée directement par Fe^2Cl^6, donne une belle coloration violette due au p-amidophénol. La présence de ce prod. de décomp. est révélée par le proc. Stas-Otto : le résidu obtenu après évaporation de l'éth. donne une coloration bleue avec Fe^2Cl^6 ; avec H^2SO^4 et $K^2Cr^2O^7$, une coloration violette analogue à celle fournie par la strychnine, coloration devenant, surtout à une chaleur modérée, bleue et verte ; avec l'eau de brome, une coloration violette faible ; avec $HAzO^3$, une coloration rouge rosé ; évaporée, la sol. nitrique laisse un résidu jaune que KOH ne change pas. Agitée à plusieurs reprises, jusqu'à épuisement, avec de l'éth., la sol. aq. acaline n'abandonne rien au chlf., mais elle renferme le second prod. de décomp., le glycocolle, dont la présence peut être décelée par les réact. suivantes : coloration rouge avec Fe^2Cl^6 ; formation d'un liq. bleu clair avec $CuSO^4$ et un excès de KOH. Pas de réact. avec l'eau de brome et avec $H^2SO^4 + K^2Cr^2O^7$. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 597-98 ; 22/6. Nova. (*Willenz.*)

P. Schidrowitz, *Sur le dosage de la morphine dans l'opium.* On recouvre 6gr. d'opium grossièrement pulvérisé de 6cc. d'eau et on abandonne au repos pendant 15 min. env. On remue alors, de manière à obtenir une pâte épaisse et on transvase, à l'aide de très peu d'eau, dans un matras de 100cc., préalablement taré et on ajoute de l'eau, de manière à avoir un poids de 54gr.. On bouche le matras et on agite fortement pendant 5 min., après quoi on abandonne au repos pendant 1h. en agitant de temps en temps. On filtre dans un second matras de 100cc., également taré ; on recueille de cette manière exactement 42gr. de filtrat clair et limpide. On y ajoute 2gr. d'une solution aq. de salicylate de sodium contenant 5gr. par 100cc., on agite pendant 1/2h. et on filtre aussitôt. On recueille 32gr. de filtrat, on ajoute 15cc. d'éth., on agite et additionne 5cc.,2 d'ammoniaque dil. (17gr. AzH^3 D. 0,96 et 83gr. H^2O). On agite fortement pendant 10 min. et on abandonne à 12° C. pendant 24h.. On décante alors la majeure p. d'éther sur un petit filtre, on ajoute une nouvelle portion de 15cc. d'éth. qu'on verse également sur le filtre. Filtre et matras sont lavés, à trois reprises différentes, avec 5cc. d'eau sat. d'éth. On comprime le filtre et son contenu entre plusieurs doubles de papier à filtrer et on le rejette dans le matras, dans lequel se trouve la majeure p. des cristaux. On dessèche le tout à 55° C. Finalement, on dissout les cristaux dans 25cc. H^2SO^4 N/10 et on titre en retour avec NaOH N/10, en présence de méthylorange. On calcule la teneur en opium de la manière suivante. Soit x le nombre de cc. d'ac. N/10 employés ; alors $x \times 0{,}7575 + 1/13\,(x \times 0{,}7575) =$ % morphine. — *Analyst*, 1904, 29, 144-48 ; Mai [2/3*]. Londres. (*Willenz.*)

Utz, *Sur l'essai de l'huile de pavot.* La pharmacopée allemande (4e édit.) exige que 100 p. d'huile de pavot absorbent au moins 130 p. et au plus 150 p. d'iode. Opérant sur des huiles parfaitement pures, prép. par lui-même, l'aut. a constaté des indices d'iode de 156,94 et de 157,52. Les indices d'iode bas sont dus à la présence d'huile de sésame. Pour retrouver cette dernière, l'aut. recommande la réact. de Soltsien et opère comme suit : Dans une petite éprouvette bouchée à l'émeri, on verse 5cc. d'huile à examiner, un demi-vol. de solution de chlorure stanneux (réact. de Bettendorf), et on mélange une fois. On plonge alors l'éprouvette dans l'eau tiède, jusqu'à séparation des couches, et on chauffe la couche de réact., pendant 15 min. au b.-m. bouillant. Une coloration rosée ou rouge plus ou moins intense indique la présence d'huile de sésame. — *Apoth. Ztg.*, 1904, 19, 444-45 ; 15/6. Wurtzbourg. (*Willenz.*)

J. Vanderplancken, *Recherches des hydrocarbures dans les cafés.* Extraction sommaire à l'éth., saponif. et essai de solubilité du savon obtenu. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), 1904, 99, Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Castille. *Recherche et dosage des hydrocarbures.* Extraction au moyen d'éther de pétrole. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), 1904, 127-128 ; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L.-F. Rosengren, *Contribution à la question* Gottlieb *ou* Adams. Discussion des diff. observées dans l'emploi de ces méth. de dosage de la graisse. — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 337-344 ; 15/5. Inst. agr. et laitier Alnarp, Suède. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Dr A. Steinmann, *Détermination indirecte de la matière grasse du lait.* L'aut. fait remarquer que la détermination de la matière grasse du lait en fonction de la densité et de l'extrait, décrite dernièrement par M. Pierre, n'est pas nouvelle ; Fleischmann a déjà donné des équations résolvant le

problème, équations résolues par l'appareil à calculer du Dr ACKERMANN ; l'aut. lui-même indiquait cette méthode en 1898. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 218 ; Juin. (*G. Reverdy.*)

J. Morrschöck, *Sur la recherche de la graisse de coco dans la graisse de porc.* La graisse de porc pure est peu sol. dans l'alc.; cette partie sol. a un ind. d'iode plus élevé, et un ind. de saponif. égal. En prés. de beurre de coco, la partie sol. dans l'alc. a un ind. de saponif. plus élevé, et un indice d'iode plus bas que la partie insol. — *Z. Untersuch. Nahrungs.-u. G. Mittel,* **1904**, 7, 586-587 ; 15/5. Chem. Untersuchungsamt Stadt Chemnitz. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W. Busse, *Note sur la recherche du macis de Bombay dans la poudre de macis.* — *Z. Untersuch. Nahrungs.-u. G. Mittel,* **1904**, 7, 590-591 ; 15/5 [1/4]. Berlin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Pagniello, *Sur le dosage de l'eau dans le pain.* D'après les essais de l'aut. le dosage de l'eau doit être fait séparément dans la croûte et dans la mie. — *Boll Chim. Farm.*, **1904**, 43, 309-313 ; Mai. Cagliari, Lab. Chim. Pharm. de l'Hôpital militaire. (*Rossi.*)

R. Ross, *Note sur l'analyse des marmelades.* On fait bouillir pendant 1h. env. 100gr. de subst. avec 500cc. d'eau, on filtre sur toile et on lave avec env. 250cc. d'eau bouillante. La pulpe obtenue est desséchée et on dose la cellulose dans le prod. sec de la manière suivante. On en fait bouillir env. 0gr.,5 avec 50cc de H^2SO^4 à 5 °/0 (en poids) et 75cc. d'eau pendant 30m., en parfaisant le vol. primitif toutes les 10m. Après filtration sur toile et lavage à l'eau bouillante, le résidu est replacé dans le récipient, traité par 50cc. NaOH à 5 °/0, le liq. est porté à 125cc. et bouilli comme indiqué plus haut. On filtre alors sur toile, lave jusqu'à réact. neutre, transvase dans une capsule en platine, dessèche et pèse. — *Analyst*, **1904**, 29, 142-44 ; Mai. [3/2*]. Londres. (*Willenz.*)

J. Paessler, *Sur l'analyse des matières tannantes.* L'aut. répond à un article de P. GULDEN sur l'analyse des mat. tannantes, mémoire déjà résumé dans le *Rép.* et dans lequel GULDEN critique la méthode proposée par le Comité de l'Association internationale des Chimistes de l'Industrie du cuir. Contrairement à GULDEN, PAESSLER a obtenu d'excellents résultats en appliquant exactement les prescriptions de la méthode, et ses chiffres étaient très voisins de ceux trouvés par d'autres chimistes pour les mêmes échantillons. La quantité de 58gr. de poudre de peau indiquée dans la méthode est amplement suffisante, et les résultats trop faibles obtenus par GULDEN proviennent de ce qu'il ne tassait pas suffisamment la poudre, comme cela est prescrit dans la méthode: les liquides passent très rapid. et le tanin n'est pas absorbé complètement. — *Z. angew. Ch.*, **1904, 17**, 449-452 ; 8/4. (*L. François.*)

E. Dufau, *Sur la recherche de l'albumine dans les urines.* Afin de se mettre à l'abri des nombreuses causes d'erreur auxquelles est soumise cette recherche, l'aut. additionne l'urine de 1/10 de sol. suivante : citrate de soude 250gr. ; alcool à 90°,50cc. ; eau q. s. pour 1l. Ce réactif s'oppose à la pptation des phosphates et tout trouble dû à l'ébull. doit être considéré comme albumine. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 173; Mai. (*G. Reverdy.*)

M. Renault, *Recherche de l'albumine dans les urines acides à milieu alcalin.* Les urines acides se divisent en : *u.* franchement acides; 2° *u.* acides à milieu alcalin. Ces deux sortes d'urine ont le caractère commun de ppter par l'acide acétique, ce qui est une cause d'erreur dans la recherche de l'albumine. L'aut. tourne la difficulté en traitant l'urine par le carbonate de soude en liqueur saturée jusqu'à réaction alcaline. Le liquide filtré peut alors être examiné sans crainte. — *A. ch. anal.,* **1904**, 9, 212 ; Juin. (*G. Reverdy.*)

D. Vitali, *Encore sur la réaction de* VAN DEEN. En répliquant à M. TARUGI, l'aut. démontre par de nouvelles expériences que la réaction de VAN DEEN peut être employée pour reconnaître les taches de sang. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 348-358 ; 14/5 : [18/1]. (*Rossi.*)

MATIÈRES ALIMENTAIRES, FALSIFICATIONS

A. Bonn, *Utilisation du lait dans l'alimentation publique* (fin). Réglementation au Danemark, en France, en Suisse, aux Etats-Unis. L'aut. insiste sur les dangers de la vente de lait écrémé pour l'alim. des enfants. — *Rev. gén. du lait*, **1904**, 3, 396-400 ; 15/6. Lab. munic. Lille. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Trillat, *Action du formaldéhyde sur le lait.* Contrairement à certaines opinions émises, l'auteur montre que l'emploi du formaldéhyde dans le lait peut être dangereux pour l'alimentation dans le premier âge.

La présence de cet antiseptique rend en effet inassimilable la caséine en proportion plus ou moins grande ; de plus, le formaldéhyde restant à l'état libre tant que le lait n'est pas altéré exerce sur les muqueuses une action tannante, ce qui peut déterminer des troubles dans le fonctionnement de la muqueuse gastrique. — *C. r. Soc. biol.*, **1904**, 457 ; [18/3]. (*H. Leroux.*)

H. Jaeckle, *Sur le vieillissement des pâtes alimentaires.* L'aut. étudie la variation avec l'âge de la quant. de la graisse et de son chiffre d'iode, ainsi que de la quant. de lécithine. Dans tous les essais effectués, le chiffre d'iode de l'extrait à l'éther de pétrole augm. de plusieurs unités ; la quant. d'ac. phosphorique sol. dans l'alcool dim. dans de notables proportions ; la lécithine diminue donc de quant. avec l'âge. Le proc. de JUCKENACK, basé sur le dosage de la lécithine pour dét. la teneur en œufs, n'offre pas de garanties d'exactitude. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, 7, 513-528 ; 1/5, [Fév.] Königl. Hygien. Inst. Posen. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Conservation et vente des matières alimentaires en Allemagne. Résumé des lois, décrets et règlements. — *Rev. intern. fals.*, 1904, 17, 24-25 ; Janv.-Fév. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P. Vandam, *La surveillance des denrées alimentaires et l'organisation du Government Laboratory de Londres.* — *Rev. intern. falsif.*, 1904, 17, 38-39 ; Mars-Avril. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Principales falsifications observées à Bruxelles par les agents du Gouvernement en 1902. — *Rev. intern. fals.*, 1904, 17, 9-10 ; Janv.-Fév. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L.-M. Tolman, *Extrait des méthodes provisoires pour l'analyse des matières alimentaires adoptées officiellement aux Etats-Unis par l'Association of Official agricultural Chemists* (Suite). Analyse des huiles et graisses comestibles. — *Rev. intern. falsif.*, 1904, 17, 39-42 ; Mars-Avril. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Dunbar, Farnsteiner, Lendrich, Zink et **Buttenberg.** *Extrait du compte-rendu des travaux effectués à l'Institut hygiénique de Hambourg pour le contrôle des denrées alimentaires.* Viandes et conserves, conserves de poissons, macis, piment, poivre, safran, vanille, cannelle, vinaigres, tabac, objets en métal, couleurs dangereuses, parfumeries, jouets, liquides pour l'argenture. — *Rev. intern. fals.*, 1904, 17, 3-9 ; Janv.-Fév. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Dunbar, K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink et **Buttenberg,** *Extrait du compte rendu des travaux effectués à l'Institut hygiénique de Hambourg pour le contrôle des denrées alimentaires* (*Suite*). Contrôle du lait par le degré d'acidité ; influence de la congélation ; dosage du beurre ; conserves de lait ; présures liquides ; fromages ; beurre ; fruits et légumes ; liqueurs et bières. — *Rev. intern. falsif.*, 1904, 17, 35-39 ; Mars-Avril. Hambourg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Schwarz et **F. Riechen,** *Sur la teneur en sucre dans les conserves de pois.* L'aut. constate de grandes variations dans la teneur en sucre, ce qui dém. l'add. de sucre aux prép. de conserve. — *Z. Untersuch. Nahrungs.-u. G. Mittel*, 1904, 7, 550-553 ; 1/5. Chem. Untersuchungsamt Stadt Hannover. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Spinette, *Recherche des antiseptiques dans les conserves.* Pratique de la rech. de l'ac. borique et des borates, de l'ac. sulfureux et ses sels, de l'ac. salicyl. et de l'ald. formique. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), 1904, 113-114 ; Mars. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

BACTÉRIOLOGIE, HYGIÈNE, DÉSINFECTION

Ed. de Freudenreich, *Sur la présence de ferments butyriques anaérobies et d'autres bactéries strictement anaérobies dans les fromages à pâte cuite.* — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 265-268 ; 30/3. Lab. Bact. Etablissements d'essais et d'analyses agric. Berne. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C. Gorini, *Sur la distribution des bactéries dans le fromage de Grana.* Ce fromage est une vraie culture de bact. parsemées presque uniformément dans la masse caséeuse, en partie accumulées en colonies de vol. diff. et inégalement distribuées ; cette distrib. irrég. augm. les causes d'erreur dans l'analyse bact. — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 289-293 ; 15/4. Lab. bact. Ec. Sup. Agric. Milan. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C. Gorini, *Sur la répartition des bactéries dans le fromage italien de Grana.* Art. paru dans la *Revue gén. du lait*, 1904, 3, 289-293. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, 1904, 12, 78-81 ; 14/5. Lab. Bact. Ecole sup. agr. Mailand. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Rodella, *Sur la signification des bacilles butyriques exclusivement anaérobies dans la maturation des fromages durs.* — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, 1904, 12, 82-89 ; 14/5. Hyg. Inst. K. Univ. Rome. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

K. Aschoff, *Sur le stérisol.* Un échantillon de stérisol examiné par l'aut. consistait, selon lui, en une sol. à 2 % env. de dithionate de sodium ; il ne présentait aucune propriété antifermentative. Un autre échantillon, également liq., contenait 2,42 % de formaldéhyde, mais des traces seulement de chlore. Il est vrai que MALLMANN (art. préc.) a eu entre les mains du stérisol solide. — *Z. œffentl. Ch.*, 1904, 10, 181-82 ; 30/5 ; [27/5]. Kreuznach-les-Bains. (*Willenz.*)

T. Bokorny, *Sur l'action de l'acide vanadique sur les microorganismes. Son faible pouvoir antiseptique.* D'une manière générale, l'ac. vanadique ne possède qu'un bien faible pouvoir antiseptique. Il agit simplement en tant qu'ac. faible, à l'instar d'une solution faible d'ac. phosphorique. A concentration égale, l'ac. phosphorique agit beaucoup plus énergiquement que l'ac. vanadique. — *Ch. Ztg.*, 1904, 28, 596-97 ; 22/6. (*Willenz.*)

E. de Freudenreich, *Sur les bactéries de la mamelle de la vache et sur la manière dont elles sont réparties dans les différentes portions de la traite.* — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 416-425 ; 30/6. Lab. de Bact. des établ. fédéraux d'essais et d'analyses agricoles au Liebefeld, près Berne. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. de Freudenreich, *Sur les bactéries de la mamelle de la vache et sur la manière dont elles sont réparties dans les différentes portions de la traite.* (*Suite*). — *Rev gén. du lait*, 1904, 3, 440-468 ; 15/9. Lab. Bact. des établ. fédéraux, Liebefeld, Berne. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

R. Burri, *Sur un organisme producteur de mucine du groupe du Bacterium Güntheri et sur les modifications très graves qu'il a produites dans une fromagerie d'Emmenthal.* — *C.-B. Bacteriol. u. Parasitenkunde*, **1904**, **12**, 192-204 et 371-388, 24/6 et 14/7 [Mars]. Landw.-bakt. Lab. des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Lohnis, *Contribution à la méthode d'analyse bactériologique du sol.* — *C.-B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, **1904**, **12**, 262-267; 24/6. Bakt. Lab. des landw. Inst. Univ. Leipzig. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Lohnis, *Contribution à la méthode de l'analyse bactériologique du sol* (*fin*). Nombreux tableaux et figures concern. la dénitrification. — *C.-B. Bacteriol, u. Parasitenkunde*, **1904**, **12**, 448-463; 14/7. Bakt. Lab. Landw. Inst. Univ. Wien. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE AGRICOLE

N. Swellengrebel, *Sur le lait pasteurisé.* La destruction des bact. ne dépend pas de la temp.; en effet, on trouve des laits avec des quant. cons. de bact., et ne donnant plus la réaction des oxydases, tandis que ceux qui renferment le plus d'enzymes peuvent avoir un minimum de bact. D'autres circ., notamment la formation de pellicules sous l'infl. de la chaleur, en prod. une dessiccation relative, permettent une résistance plus grande des bact. et empêchent la stérilisation totale. — *C.-B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, **1904**, **12**, 440-448; 14/7. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C. Madella, *Sur quelques déterminations de viscosité dans le lait.* Notice préliminaire. L'aut. a employé le viscosimètre de M. Pagliani, et a trouvé qu'il existe une relation entre la viscosité du lait et la quantité de ses composants. — *Staz. sperim. agrarie*, **1904**, **37**, 383-391. Pise, Lab. de chimie agr. de l'Univ. (*Rossi.*)

C. Barthel, *Sur l'émiettement des globules gras du lait.* La cause de l'écrémage imparfait, et des diff. entre les méth. Adams et Gottlieb, est l'émiettement des globules gras. Les essais nouvellement effectués montrent la supériorité de la méth. Gottlieb. — *Rev. gén. du lait*, **1904**, **3**, 434-440; 15/7. Lab. Aktiebolaget Separator Hanera, Suède. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G. Fascetti, *Recherches sur le beurre de drèches.* L'analyse chim. ne permet que difficilement de reconnaître le beurre de drèche; l'aut. se base surtout sur l'examen microscopique de prép. colorées avec la roccelline, qui dans ce cas donne des taches nettement colorées en rouge, indiquant des flocons de caséine très chromatiques. Une planche coloriée complète le travail. — *Rev. gén. du lait*, **1904**, 3, 409-416; 30/6. Station royale Laitière de Lodi, Italie. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L.-A. Rogers, *Sur les causes de décomposition dans les beurres conservés dans des boîtes.* Déc. produite par des bactéries et par des enzymes lipolytiques. Ces enzymes peuvent être produites par des bact. — *C.-B. Bacteriol. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, **1904**, **12**, 388-396; 14/7. Biochemic. Labor., Bureau of animal industry, U. S. Dept. Agriculture. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W. Winkler, *L'état actuel de nos connaissances sur la maturation du fromage* (*fin*). Art. analytique avec index bibliogr. — *C.-B. Bacteriol. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, **1904**, **12**, 274-289; 30/6. Vienne. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

N. Passerini, *Analyse d'un échantillon de guano de poissons de Norvège.* L'échantillon analysé par l'aut. est très riche en azote et en ac. phosphorique; celui-ci est presque complètement à l'état de combinaisons solubles dans le citrate ammonique. — *Staz. sperim. agrarie*, **1904**, **37**, 370-373. (*Rossi.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

A.-J. Patten et **E.-B. Hart**, *La nature du principal composé phosphoré dans le son de froment.* Si l'on compare la teneur en phosphore organique de l'avoine, des germes de malt et du son de froment, on constate que c'est ce dernier qui en contient le plus, et 86,5 °/₀ sont solubles dans l'eau. On pensa d'abord que le phosphore soluble se trouvait à l'état de combinaison comme nucléines ou sels de l'ac. nucléique; mais des déterminations de la quantité d'azote soluble montrèrent que seulement 33 °/₀ du phosphore pouvaient entrer dans cette classe. La plus grande partie du phosphore soluble fait donc partie d'une autre combinaison organique. Le composé organique phosphoré isolé du son de froment par épuisement à l'eau acidulée et pptation par l'alcool avait la composition suivante en °/₀ : C: 17,30, H: 3,63, P: 16,38, Ca: 1,13, Mg: 5,80, K: 2,60. La méthode employée pour isoler l'ac. de ce composé est la suivante: Le son est épuisé par HCl à 0,2 °/₀, et on ppte le comp. phosphoré par l'acétate de cuivre; ce ppté est lavé et traité en suspension dans l'eau par H^2S; on filtre, on rend alcalin avec NaOH et on ppte avec $BaCl^2$. Le sel de Ba est lavé et décomposé par SO^4H^2; l'analyse de l'acide séché à 110° donne: C: 10,63, H: 3,38, P: 25,98. Chauffé avec les ac. minéraux conc., il se décompose quantitativement en inosite et ac. phosphorique. L'ac. libre est un liq. épais, transparent, brun jaunâtre. Il est sol. dans l'eau et dans l'alcool, insol. dans l'éther, le benzène, le $CHCl^3$ et l'ac. acétique glacial. Chauffé à 110°, il devient brun sans décomp. Les sels alcalins sont très solubles dans l'eau. Les sol. ac. de l'ac. libre sont pptées par le chlorure ferrique, mais le ppté se redissout dans un excès de réactif. Le nitrate d'argent en excès donne un pp. Les sels de Ca et Mg sont un peu sol. dans l'eau, ceux de Ba et Sr y sont presque insol. L'ac.

libre est tétrabasique, les sels normaux sont neutres à la phénolphtaléine. Pratiquement, tout le phosphore soluble du son de froment se trouve sous forme organique. L'ac. libre correspond à la formule $C^2H^8P^2O^9$; il est probablement identique à l'ac. anhydrooxyméthylènediphosphorique de Posternack. L'ac. et ses sels semblent très répandus dans le règne végétal : on les a déjà retirés des graines du sapin rouge, des pois, des haricots, de la citrouille, du lupin rouge et jaune, de la pomme de terre et d'autres tubercules et bulbes. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 5, 564-572 ; Mai. (*E. Theulier.*)

Cyril Bergtheil, *Fermentation de la plante indigo.* Les exp. de l'aut. montrent que la fermentation est due principalement à une enzyme qui se trouve dans les cellules de la plante. Sa temp. d'action optima est 50° ; l'enzyme est détruite à 70°, il est douteux qu'elle décompose l'amygdaline. L'émulsine produit peu la fermentation de la plante, la myrosine pas du tout ; l'enzyme de l'indigo ne peut pas faire fermenter la sinigrine. Il n'a pas été possible d'obtenir la preuve de l'existence d'une oxydase dans la plante. — *Proc.*, **1904**, **20**, 139-140 ; 11/6. (*Ed. Salles.*)

Edouard Heckel et **Fr. Schlagdenhauffen**, *Sur une résine de copal et sur un Kino nouveaux fournis, la première par les fruits, et le second par l'écorce du Dipteryx odorata* Willd. Le produit de sécrétion rouge dominant dans l'écorce du *Dipteryx odorata*, et probablement de tous les *Dipteryx*, présente la plus grande analogie avec les Kinos anciennement connus. Ces végétaux présentent deux sécrétions différentes (Copal et Kino). — *C. r.*, **1904**, **138**, 430-432 ; [15/2*]. (*A. Granger.*)

E. Pollacci, *Recherches chimiques sur le blanc et le jaune d'œuf ; action de l'acide sulfhydrique sur les œufs entiers.* — *G.*, **1904**, **34**, [1], 278-286 ; 19/4 ; [31/12.03]. Pavie, Inst. de chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

J. König, *Consommation des aliments riches et pauvres en protéine et en graisse chez l'homme.* Nombreux tableaux analytiques montrant le sens de l'assimilation des divers aliments, avec la nature et la quant. de leurs déchets dans les excréments. Mém. non à résumer. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, **7**, 529-545 ; 1/5. Münster i. W. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

S. Arrhenius, *La chimie physique dans la sérothérapie.* Résumé de l'important travail de l'aut. paru dans le *Ph. Ch.*, 44, 257 montrant que l'action des antitoxines sur les toxines peut s'étudier quant. par voie chim. au moyen de formules simples. Ces form. montrent que les réactions sont incomplètes et obéissent à la loi de Guldberg-Waage au point de vue de l'équil. chim. — *Chemisch Weekblad*, **1904**, **1**, 569-583 ; 18/6, [Juin]. Stockholm. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Winterstein et **P. Huber**, *Contribution à l'étude des constituants de l'asperge.* Données concernant la comp. chim. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, **7**, 721-730 ; 15/6. Agrik. chem. Lab. Polytechnikum Zürich. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

B. Heinze, *Sur la formation et la consommation du glycogène par des organismes végétaux inférieurs.* L'importance du glycogène pour les org. inf. s'explique par la prod. et l'utilisation par les organismes du pus, par la levure dans son autofermentation, par les bactéries nitrifiantes des légumineuses. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, **1904**, **12**, 177-191 et 355-371 ; 24/6 et 14/7. [Fév.]. Halle a. S. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Telesnine, *Sur les échanges gazeux dans la levure tuée (zymine) dans différents milieux.* Dans de l'eau stérilisée, la zymine donne un coeff. $\frac{CO^2}{O^2}$ plus grand que 1 ; dans la glycérine, la mannite, le lactose et l'alcool, on observe le même phén. La prés. d'un °/o de chlorhydrate de quinine produit une diminution de l'excrétion de CO^2. Les glucose, fructose, maltose et saccharose donnent des coeff. élevés, sensiblement les mêmes, qui dim. après 48 h. Le raffinose donne des coeff. plus bas que les autres sucres. La conc. n'a pas d'infl. sur les coeff. La consommation de l'O conduit à admettre la prés. d'un ferment oxydant. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, **1904**, **12**, 205-216 ; 24/6. Pflanzen. physiol. Inst. Univ. St-Pétersbourg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Warschawsky, *La respiration et la fermentation des diverses espèces de levures tuées.* La zymase de levures alcooliques donne des coeff. compris entre 10,42 et 30,87, même dans des prép. à l'acétone. Dans le cas où ces levures ne peuvent prod. de zymase, à la suite de la comp. du milieu, le coeff. $\frac{CO^2}{O^2}$ est plus petit que 1. Les levures sans zymase donnent des coeff. de 0,35 à 0,49, ce qui ind. la prés. d'oxydase. — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde*, **1904**, **12**, 400-407 ; 14/7. Pflanzen. physiol. Inst. Univ. St-Pétersbourg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Segin, *Sur l'action des bactéries sur les sucres.* — *C. B. Bakteriol. u. Parasitenkunde, 2e Abt.*, **1904**, **12**, 397-400 ; 14/7. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Propriétaire-Gérant: George F. JAUBERT
IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

L. Vanzetti et **A. Contardi**, *Soupape de sûreté pour les trompes de* BUNSEN. Appareil simple pour empêcher tout retour d'eau dans les trompes de BUNSEN. — *Annuario soc. chim. di Milano*, **1904**, **11**, 69-71. (*Rossi.*)

U. Rossi, *Gazogène intermittent pour les laboratoires.* L'aut. décrit un appareil qui présenterait des avantages sur les autres déjà employés. — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 536-538; Août. Varese, Lab. chim. de l'Inst. techn. (*Rossi.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

J.-L.-R. Morgan et **C.-W. Kanolt**, *Sur la combinaison d'un solvant avec les ions.* En électrolysant une sol. de nitrate d'Ag et de pyridine dans l'eau, les aut. ont observé une perte de pyridine à l'anode et un gain corresp. à la cathode. Dans des expér. similaires avec le nitrate de cuivre et l'eau en sol. dans l'alcool, la quant. d'eau a diminué à l'anode et augmenté à la cathode. Les aut. en déduisent que, dans des sol. mixtes de cette nature, l'un des ions se combine à l'un des solvants pour former un ion complexe, qui traverse la sol. et se décomp. à l'autre électrode. La formation d'ions complexes dans les solvants mixtes conduit à la conclusion qu'ils existent aussi dans les sol. à un seul solvant. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 6, 635-37; Juin. Columbia Univ., Havemeyer Lab. (*L.*)

G. Bruni et **Manuelli**, *Sur l'état moléculaire de sels métalliques anhydres et hydratés en solution dans des corps organiques.* L'aut. a étudié des sol. de sels divers dans l'uréthane et l'acétamide fondus; l'uréthane fond à 47°; l'acétamide à 82°; le premier est peu, le second très dissociant. La méthode de l'aut. consiste à déterminer l'abaissement du point de congélation. Il résume de la manière suivante les conclusions de ses déterminations : $MnCl^2$, $CoCl^2$ et $CuCl^2$ sont dissous dans l'uréthane, dans un état correspondant à ces formules., toutefois, ils retiennent une partie de leur eau de crist. Dans l'acétamide, dont la constante diélectrique est élevée, KI est complètement dissocié; $MnCl^2$, $CoCl^2$, $CuCl^2$ sont également fortement dissociés. Quand on dissout dans l'acétamide $MnCl^2.4H^2O$, $CoCl^2.6H^2O$ et $NiCl^2.6H^2O$, toute l'eau de crist. se sépare des molécules salines. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 601-604; 12/7 : [18/6]. Bologna, Lab. de chimie gén. de l'Univ. (*O. Dony.*)

M. Tsentnerschwer et **J. Télétof**, *Influence de la température sur la solubilité de quelques substances dans l'anhydride sulfureux.* Les aut. se sont proposé d'étudier la solubilité de certaines substances dans SO^2 jusqu'à des températ. supérieures à celle du pt critique du dissolvant. Les expér. ont porté sur l'anthracène, l'anthraquinone et l'hydroquinone; ces corps ont été choisis parce que leurs pts de fusion et d'éb. sont supérieurs à 156°, pt crit. de SO^2, de sorte qu'on n'a jamais qu'une phase liquide. Il m'est impossible d'indiquer les résultats numériques; ils montrent que la solubilité augmente très rapidement avec la températ.; la courbe de sol. s'approche asymptotiquement d'une parallèle à l'axe des ordonnées; à mesure que la conc. augmente, la températ. de dissolution (on opérait par la méthode d'ALEXÉIEF) s'élève moins que ne le fait la températ. critique de la dissolution; ainsi la solubilité devient infinie avant que la sol. saturée atteigne son pt critique. L'expér. montre aussi, comme le fait prévoir la théorie, que la solubilité moyenne d'une substance peu volatile est d'autant plus grande, à une températ. donnée, que le degré de remplissage du tube scellé dans lequel on chauffe est plus grand.

La variat. de la solubilité avec la températ. dans les phases liquides et gazeuses donne lieu parfois à des phénomènes assez remarquables de disparition et de réapparition successives du ménisque. Par ex. avec l'anthraquinone en quant. supérieure à 8,8 % du pds de SO^2, en supposant que le vol. du liquide à froid est plus grand que 0,26 du vol. du tube, voici ce que l'on observe: dès qu'on chauffe le vol. du liquide augmente (relèvement du ménisque) et atteint un maximum à une températ. déterminée; chauffant plus fort, le liquide diminue, de la matière dissoute se dépose, et finalement tout liquide disparaît; chauffant encore, la solubilité augmente et tout à coup une goutte de liquide apparaît à la partie inférieure, et l'on a un système à trois phases: anthraquinone solide, solution et vapeur; à mesure que la températ. s'élève la solubilité augmente encore et tout repasse en solution; chauffant davantage, le vol. du liquide diminue, et tout est transformé en vapeur; le corps dissous ne se sépare pas à l'état solide. — Ж., **1904**, **36**, 62-71. Riga, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

1. Les extraits paraissant dans le *Répertoire* étant sans exception rédigés spécialement à son usage, leur reproduction *même avec indication de source*, est interdite.



F. Garelli et **P. Falciola**, *Recherches cryoscopiques sur les solutions de gaz dans les liquides.* Mémoire paru aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1904, [5], 13, [1], 110-118. Voyez *Rép.*, 1904, 4, 286. — *G.*, 1904, 34, [11], 1-12; 25/7 : [27/2]. (*Rossi.*)

Hermann Grossmann, *Rectification.* Dans un récent mémoire sur l'influence de la températ. sur le pouvoir rotatoire spécifique des substances à grande activité optique, GROSSMANN et POTTER (*B.*, 37, 84,) ont cru être les premiers à signaler certains phénomènes ayant trait à cette question. Depuis, l'aut. a été informé que FRANKLAND et WHARTON (*Soc.*, 1896, 1583) avaient déjà fait des observations analogues; ainsi, par exemple, ils avaient remarqué que le pouv. rotat. de l'éth. diéthylique de l'ac. dibenzoyltartrique croît avec la temp. jusqu'à un maximum et qu'ensuite il diminue de nouveau si la température vient à s'élever encore. L'aut. depuis a encore constaté le même fait sur d'autres sels et reviendra sur cette question. — *B.*, 1904, 37, 1260-1261; [5/2]. Chem. Inst. d. Univ. Münster i. W. (*G. Laloue.*)

Alb. Colson, *Sur l'emploi des rayons N en chimie.* Quand on sature de l'eau de baryte par $ZnSO^4$, des rayons N apparaissent, tandis qu'en saturant le sel métallique par Ba $(OH)^2$ on n'a généralement rien constaté. En opérant lentement suivant le second mode, on voit qu'au moment où l'on a ajouté les 3/4 de la Ba $(OH)^2$ nécessaire à la pptation, le tournesol ou la phtaléine employés comme indicateurs virent. Il se forme un sulfate $SO^4\left\langle\begin{matrix}Zn - O - Zn\\ Zn - O - Zn\end{matrix}\right\rangle SO^4$. Avec $CuSO^4$, on aurait un sel analogue en opérant de la même manière. — *C. r.*, 1904, 138, 1423-1425; [6/6]. Paris, Ec. polytechnique. (*A. Granger.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

L.-M. Dennis et **A.-W. Browne**, *L'acide azothydrique et les trinitrures inorganiques.* Les aut., après un bref exposé historique de la question de l'ac. azothydrique, communiquent leurs recherches sur la méthode proposée par WISLICENUS pour la prépar. de cet ac. Ils ont obt. les meilleurs résultats avec les quelques modific. suivantes : 100 gr. de Na métall. sont placés dans un creuset de Ni et chauffés dans un four en fer, à une t. d'environ 350°, dans un cour. d'AzH^3 pur et sec; le tube d'arrivée doit aboutir près de la surface du Na fondu. Quand il n'y a plus d'H dans le gaz qui sort du four, la réact. peut être considérée comme terminée et l'app. est refroidi à la t. de la chambre. On enlève les 3/4 de l'amidure de Na formé, qu'on conserve dans un exsiccateur pour des opérations ultérieures. On fait alors arriver sur le creuset de nickel contenant l'amidure de l'oxyde nitreux sec, préparé par chauffage du nitrate d'Am, et on chauffe à une t. de 190°. L'opération dure environ 5h. ; la fin de la réact. est indiquée par l'absence d'AzH^3 dans le gaz qui se dégage. On refroidit dans un cour. d'oxyde nitreux. Le prod. de la réact., qui est un mélange de trinitrure et d'oxyde de Na, est dissous dans l'eau; on chauffe à ébull. et l'on ajoute lentement de l'ac. sulfurique jusqu'à saturation. L'ac. azothydrique distille ensuite.

Les aut. ont prép. les trinitrures de Li et de Ba à l'état crist. : $LiAz^3.H^2O$ et $BaAz^6.H^2O$; tous deux cont. de l'eau de crist. L'acide azothydrique et les trinitrures inorganiques, agités avec une sol. de chlorure ferrique en excès, donnent une color. rouge très sensible et persistante.

Les aut. ont enfin essayé de titrer l'ac. azothydrique avec le permanganate de K; mais la réact. est différente suivant qu'il y a un excès de l'un ou de l'autre. Avec un excès de Az^3H, les résultats obt. sont représentés à peu près par l'équation : $2KMnO^4 + 6Az^3H + 3H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 6H^2O + 9Az^2 + O^2$; mais il ne faut pas compter sur ce réactif pour titrer exactement l'ac. azothydrique. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 6, 577-612; Juin. Ithaca, Cornell Univ. (*L.*)

L. Francesconi et **G. Bresciani**, *Nouvelle méthode pratique de préparation du chlorure de nitrosyle.* Mémoire paru aux *Rendiconti R. Accad. dei Leicei*, 1903, [5], 12, [11], 75-80. Voyez *Rép.*, 1904, 4, 99. — *G.*, 1904, 34, [11], 13-19; 25/7. (*Rossi.*)

W. Neelmeier, *Action de l'iode sur l'azotite d'argent.* L'aut. s'était proposé d'arriver à l'obtention du *dinitryle* (form. I), qui devait être isomère avec le tétroxyde d'Az ordinaire (form. II ou III) et qui devait s'en distinguer par sa stabilité vis-à-vis des alcalis, de l'eau, du MnO^4K. Cependant, en agitant AzO^2Ag sec, avec un peu moins d'iode que la quantité indiquée par le calcul, et opérant en solut. dans des solv. indifférents tels que CCl^4, l'aut. a touj. constaté la format. du tétroxyde d'Az ord., qui a dû se former suivant : $I^2 + 2 AgAzO^2 = 2 AgI + Az^2O^4$.

La ligroïne, soigneusem. débarrassée des comb. non saturées, n'a pu être employée comme solvant, car Az^2O^4 la décompose en formant une huile tenant quelques cristaux en suspension, sol. en

(I) $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>Az.Az\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ (II) $O:Az.O.O.Az:O$ (III) $O\left\langle\begin{matrix}Az(:O)\\Az(:O)\end{matrix}\right\rangle O$

j. dans H^2O, en rouge vif dans les alcalis; il devait d'ailleurs y avoir en même temps oxydation dans ce cas, car le gaz dissous consistait à la fois en Az^2O^4 et en Az^2O^3. Le sulfure de carbone n'a pas pu être employé non plus, car avec la solut. alcool. de $AgAzO^2$ il se colorait en noir, même lorsqu'on opérait à l'abri de la lumière. — *B.*, 1904, 37, 1386-1388; [12/3]. Chem. Inst. Univ. Halle. (*G. Laloue.*)

W.-R. Smith et **J.-E. Hora**, *Sur la non-existence du pentachlorure d'arsenic.* En faisant

passer un excès de Cl dans $AsCl^3$ refroidi à — 34°, BASKERVILLE et BENETT (*Am. Soc.*, 24, 1070) ont obt. une subst. contenant environ 5 at. de Cl pour 1 d'As et qu'ils considèrent comme un pentachlorure d'arsenic. Les aut. ont déterm. les points de congélation de mélanges d'$AsCl^3$ et de Cl et trouvent qu'il n'y a aucune raison pour prétendre que la subst. conten. As et Cl dans le rapport ci-dessus est autre chose qu'une sol. de Cl dans $AsCl^3$. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 6, 632-35; Juin. Chicago, Lewis Institute. (*L.*)

Max Bodenstein, *Décomposition catalytique de l'hydrure d'antimoine*. Remarques au sujet d'un mémoire de STOCK et GUTTMANN (*B.*, 37, 901) ayant trait à la même question. — *B.*, 1904, 37, 1361-1368; [25/3]. Phys. Chem. Inst. Leipzig. (*G. Laloue.*)

H. Grossmann, *Sur les combinaisons des sulfocyanures métalliques avec les bases organiques* (I). L'aut. a préparé des comb.: 1° de AgSCAz avec une mol. de pyridine; 2° des sulfocyanures de Pb, Mn, Cd, Zn et Cu avec 2 mol. de pyridine; 3° des sulfocyanures de Ni, Mn, Cd, Zn avec 4 mol. de pyridine. On n'a pas pu obt. de combin. hexapyridique avec les sulfocyanures métalliques. Toutes ces comb. offrent une très grande analogie avec les sels d'addition halogénés corresp. — *B.*, 1904, 37, n° 3, 559-69; 20/2, [5/2]. Münster-i-W., Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

H. Moissan, *Préparation et propriétés du césium-ammonium et du rubidium-ammonium*. Mém. paru au *C. r.*, 1903, et analysé *Rép.*, 1903, 3, 365. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 549-551; 20/5. (*A. Granger.*)

H. Moissan, *Action de l'acétylène sur le césium-ammonium et sur le rubidium-ammonium. Préparation et propriétés des acétylures acétyléniques* $C^2Cs^2.C^2H^2$, $C^2Rb^2.C^2H^2$ *et des carbures de césium et de rubidium*. Mém. paru aux *C. r.*, 1903, et analysé *Rép.*, 1903, 3, 366. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 551-556; 20/5. (*A. Granger.*)

H. Moissan, *Préparation des carbures et des acétylures acétyléniques par l'action du gaz acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux*. Mém. paru aux *C. r.*, 1903, analysé *Rép.*, 1903, 3, 460. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 556-559; 20/5. (*A. Granger.*)

Et. Rengade, *Action de l'anhydride carbonique sur les métaux-ammoniums*. CO^2 réagit sur le sodammonium pour donner du carbamate de Na et H se dégage. Pour cela, on introduit Na dans un tube en U plein de CO^2, on fait le vide, puis on fait arriver AzH^3 pendant que l'appareil est plongé dans un mél. d'acétone et de neige carbonique. Quand le métal alcalin est dissous, on cesse l'action de AzH^3; l'introduction de CO^2 amène la pptation de carbamate de AzH^4. On fait le vide alors, ce qui entraîne AzH^3 et H, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une pâte à reflets mordorés formée de sodium-ammonium contenant un excès de AzH^3. Une nouvelle introduction de CO^2 produit du carbamate de AzH^4, puis le métal réagit à son tour et il y a décoloration. Cette réact. n'a lieu qu'au-dessus de — 60°. Pour enlever le carbamate produit au début de l'expérience, il suffit de chauffer le tube en U à 50° en faisant le vide; le sel ammoniacal se dissocie et il ne reste que du carbamate de Na. Si l'on opère à une t. moins basse, il se produit en même temps du formiate. Avec K au lieu de Na, K reste combiné à AzH^3 jusqu'à — 2° et permet en opérant à t. plus élevée d'avoir de meilleurs rendements en formiate. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 565-568; 20/5. Paris, Inst. Chim. appliquée. (*A. Granger.*)

Hermann Grossmann, *Sur quelques combinaisons doubles du rubidium et du mercure bivalent*. Publication motivée par la théorie proposée par EPHRAIM (*B.*, 36, 1177) au sujet de la formation des sels doubles. Les observations faites par l'aut. au sujet de sels du type HgI^2, 3 RbI sont en contradiction avec cette théorie. — *B.*, 1904, 37, 1258-1260; [26/3]. Chem. Inst. der Univ. Münster i. W. (*G. Laloue.*)

H. Lacombe, *Nouvelle méthode de fractionnement des terres cériques*. Au point de vue de la cristallisation fractionnée, l'azotate double 2 Di $(AzO^3)^3$ + 3 Mn $(AzO^3)^2$ + 24 H^2O a une solubilité moins grande que celle des azotates doubles alcalins et supérieure à celle des azotates doubles de Mg. Il donne de bons résultats. Le fractionnement se fait bien dans AzO^3H de D. 1,3. Les expériences ont porté sur des terres riches en Ne et riches en Pr. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 570-573; 20/5. (*A. Granger.*)

W. Ramsay, *Emanation du radium* (*exradio*), *ses propriétés et ses changements*. L'aut. a mesuré la quantité d'émanation échappée du bromure de radium dans un temps connu et a déterminé la position des raies spectrales les plus lumineuses. Ce sel en solut. aqueuse, contenue dans des récipients reliés à une trompe, décomp. H^2O et l'on a recueilli du mél. tonnant, renfermant un excès de H et contenant une certaine quantité d'émanation. On a fait détoner le mél. puis on a refroidi avec de l'air liquide; l'émanation s'est condensée en émettant une lumière permettant de voir l'heure à une montre. Par le vide on l'a séparée de H. L'émanation ressemble aux gaz de la famille de Az; elle résiste aux agents chimiques. Sa D. serait voisine de 80, d'où le poids atomique 160. Chaque gramme de radium fournit par sec. 3×10^{-6} mm.c., c'est-à-dire que, par an, un peu moins de la millième partie de son poids se transforme. La vie moyenne de l'at. de radium serait de 1050 à 1150 années. L'aut. nomme l'émanation *exradio;* il donne dans son mém. un tableau des longueurs d'onde de son spectre. — *C. r.*, 1904, 138, 1388-1394; [6/6]. (*A. Granger.*)

M. Hanriot, *Sur les argents colloïdaux*. L'aut., combattant les opinions émises par M. CHASSEVANT, dit qu'il n'est pas exact que les propriétés des substances colloïdales ne dépendent que de leur structure physique; pour lui, les diverses formes de l'argent colloïdal sont autant d'espèces chi-

miques distinctes et non, comme M. CHASSEVANT le croit, la conséquence d'une propriété commune à toutes les mol. physiques. L'aut. considère les *impuretés* de l'Ag colloïdal comme partie intégrante de la mol. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 573-576; 20/5. (*A. Granger.*)

Albert Granger, *Sur un arséniure de cadmium.* L'aut. a publié un mém. analogue aux *C. r.*, 1904; analysé *Rép.*, 1904, 4, 244. Dans le présent travail il signale quelques difficultés relatives à la séparation analytique de Cd et As; il préconise de suivre la méthode générale. On traite par H^2S la liqueur additionnée d'AzH^3. La liqueur renferme l'As à l'état de sulfosel, CdS se dépose. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 568-570; 20/5. (*A. Granger.*)

G.-O. Higley, *Sur certains composés du chrome.* Travail assez embrouillé, dans lequel on trouvera des renseignements sur la préparation du chlorure chromique vert, du chlorure chromique violet, l'action de la chaleur sur ce dernier, la préparation des bromure, iodure et sulfate chromiques violets, des fluorures doubles de chrome et de zinc ou de cuivre et des acétates chromiques. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 6, 613-32; Juin. Ann Arbor. Univ. of Michigan. (*L.*)

Max Groger, *Sur les chromates de zinc et de cadmium.* L'aut. a fait les observations suivantes sur la pptation des chlorures de Cu, Zn et Cd par les chromates alcalins: 1° Le chromate de Na ppte des chromates basiques non sodés, tandis que les chromates de K et Am pptent des chromates doubles potassiques et ammoniques; 2° la composition des pptés est en général différente suivant qu'on emploie un excès de sel du métal lourd ou de chromate alcalin. Le chromate double de Cd fait pourtant exception; 3° les combin. obt. avec un excès de métal lourd sont général. plus stables: parmi elles se trouvent les sels analogues $4CuO.K^2O.4CrO^3.3H^2O$; $4ZnO.K^2O.4CrO^3.3H^2O$; $4CdO.K^2O.4CrO^3.3H^2O$; $4CdO.(AzH^4)^2O.4CrO^3.3H^2O$. On peut les considérer comme des sels basiques de l'ac. monochromique $HO.M.CrO^4.M.CrO^4.R$ ou de l'ac. bichromique $HO.M.O.M.Cr^2O^7.R.$; 4° Les pptés obt. avec un excès de chromate ont une compos. variable et sont instables. Avec Zn seulement, on obt. un composé stable défini $2\,ZnO.(AzH^4)^2O.2CrO^3.H^2O$; 5° tous ces chromates sont décomp. par l'eau. Le produit final est, pour les chromates de cuivre, $CuCrO^4.2\,Cu(OH)^2$, pour les chromates de zinc, $ZnCrO^4.3Zn(OH)^2$; pour celui de cadmium, il n'y a pas de terme défini. — *M.*, 1904, 25, n° 6, 520-36; Juin. Vienne, Chem. Lab. der K. K. Staatsgewerbe-Schule. (*L.*)

H. Moissan et **A. Kousnetzow**, *Sur un carbure double de chrome et de tungstène.* Mém. paru aux *C. r.*, 1903; analysé *Rép.*, 1904, 4, 77. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 562-565; 20/5. (*A. Granger.*)

R.-E. Weinland et **W. Knoll**, *Sur les molybdénates chlorés et l'acide dont ils dérivent.* Par act. de HCl sur les molybdénates, les aut. ont obt. des sels de Cs, Rb, Pyrid., Quinol., analogues aux fluoromolybdénates, et répondant à la form. $MoO^2Cl^3R.$ 1 ou 2 H^2O. Les aut. montrent que ces sels dérivent d'un ac. chloromolybdénique $\begin{matrix}O \\ Cl^2\end{matrix}\!\!>\!Mo\!<\!\begin{matrix}OH \\ Cl'\end{matrix}$ 7 H^2O, qu'ils ont réussi à isoler en beaux prismes, très déliquescents à l'air. — *B.*, 1904, 37, n° 3, 569-73; 20/2, [1/2]. Tübingen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

L. Rimbach, *Sur la solubilité et la décomposabilité des sels doubles dans l'eau* (III). *Les sels doubles d'uranyle.* L'aut a prép., en collab. avec H. BURGER et A. GREWK, un grand nbre de nouv. comb. doubles de l'uranyle et a étudié leur décomposaition, ainsi que celle des comb. déjà connues, dans l'eau à differ. t.

Ces recherches permettent de se faire une idée de la constitution des principaux sels doubles d'uranyle. Si on les considère comme des combinaisons d'un métal avec un complexe uranyle, on distingue: le grand groupe des chlorures, bromures et sulfates doubles alcalins, bâtis sur le type $[UO^2X_1^4]\,X^2$, et le groupe des nitrates, chromates et sels d'ac. gras doubles corresp. du type $[UO^2X_1^3]\,X$, où X est un atome d'un métal monovalent, et X_1 une valence d'un anion entrant dans le complexe. On trouve encore des types accessoires, comme celui des carbonates doubles $[UO^2X_1^6]\,X^4$.

Dans le groupe des nitrates doubles alcalins, tous les membres sont décomposés facil. par l'eau: les chlorures sont plus stables, ainsi que les sulfates doubles alcalins. Mais, lorsque, par une addition de sel alcalin, ils passent au type $[UO^2X_1^6]\,X^4$ des carbonates, il se produit une forte décomp.

Tous les sels décomposables par l'eau arrivent à être stables lorsque la t. s'accroît; leur intervalle de transform., dont la limite est atteinte entre 60° et 80°, est donc positif. — *B.*, 1904, 37, n° 3, 461-87; 20/2: [14/1]. Bonn, Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

Peter Klason, *Contribution à la connaissance de la constitution des dérivés organiques du platine.* Mémoire presque purement théorique, pour lequel nous renvoyons à l'original. — *B.*, 1904, 37, 1349-1360; [17/4]. (*G. Laloue.*)

Peter Klason, *Sur la préparation du chlorure double de platine et de potassium.* L'aut. recommande d'ajouter à la solut. aq. du sel double un peu d'une solut. de Pt renfermant de l'iridium et de chauffer avec de l'oxalate de K. L'iridium alors agit comme catalysateur et il y a aussitôt un vif dégagement de CO^2, si bien que la réaction est terminée au bout de peu d'heures. — *B.*, 1904, 37, 1360-1361; [17/3]. (*G. Laloue.*)

H. Moissan et **Wilhelm Manchot**, *Préparation et propriétés d'un siliciure de ruthénium.* Mém. paru aux *C. r.*, 1903; analysé *Rép.*, 1904, 4, 52. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 559-562; 20/5. (*A. Granger.*)

Chimie minéralogique et géologique.

R. Nasini et **F. Anderlini**, *Examen spectroscopique par la méthode de* Bunsen *de quelques produits volcaniques.* Les aut. n'ont pas réussi à constater, dans le spectre des incrustations du Vésuve et de la Solfatara, les raies de l'hélium; mais ils ont reconnu que par la méthode de Bunsen on ne peut pas obtenir les raies des gaz. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1904, [5], 13, [1], 368-371; 24/4: [10/4]. Padoue. Inst. de Chim. gén. de l'Univ. (*Rossi.*)

Marcel Guédras, *Sur la présence de l'étain dans le département de la Lozère.* Un filon stannifère se trouve dans un pli synclinal, près de la grande faille dite du Monastier. La puissance aux affleurements est de 2m., 30. A proximité de ce gîte, on a trouvé un filon de cassitérite wolframifère avec traces d'or. — *C. r.*, 1904, 138, 1121; [2/5*]. (*A. Granger.*)

Métallurgie.

G. Bresson, *Note sur l'industrie du fer et de l'acier dans le bassin de la haute Silésie.* Les principaux centres industriels de la région sont: Gleiwitz, Zabrze, Kattowitz, Borsigwerk, Julienhütte, Kœnigshütte. La houille produite par la Haute Silésie en 1902 a été de 24.478.780 tonnes, valant 10 frs.,03 la tonne. Le charbon de Silésie rentre dans la catégorie des houilles grasses à longue flamme contenant de 30 à 35°/₀ de matières volatiles, en manière générale. La même année 1902, on a consommé 1.666.307 tonnes pour la fabrication du coke. La haute Silésie est obligée de recourir à l'emploi de minerais éloignés, sa production n'étant pas suffisante. C'est en partie dans l'Allemagne, en partie à l'étranger qu'elle se fournit.

La Haute-Silésie possède 10 usines à fonte utilisant 27 hauts-fourneaux en 1902, dont la production totale a été de 685.450 t. Le fer est produit par 15 usines et l'acier se fabrique dans 8 aciéries (1902). Le mém. renferme beaucoup de données intéressantes que nous ne pouvons résumer. — *Rev. métallurgie*, 1904, 141-154; Mars. (*A. Granger.*)

L. Guillet, *Les aciers au chrome.* Mém. d'ensemble sur la question. — *Rev. métallurgie*, 1904, 155-183; Mars. (*A. Granger.*)

L. Guillet, *Aciers au tungstène.* Mém. d'ensemble. — *Rev. métallurgie*, 1904, 263-383; Mai. (*A. Granger.*)

Hector Pécheux, *Sur les alliages zinc-aluminium.* En projetant dans Al fondu du Zn solide, ce dernier fond légèrement au contact de Al, puis Al se solidifie. En donnant un coup de feu il y a fusion et mél. On a pu obtenir: Zn^3Al, Zn^2Al, ZnAl, $ZnAl^2$, $ZnAl^3$, $ZnAl^4$, $ZnAl^6$, $ZnAl^{10}$, $ZnAl^{12}$. La coulée de ces alliages se fait sans liquation. Le lingot est homogène, brillant, dur, inaltérable à l'air humide; leur F. s'échelonne de Zn^3Al à $ZnAl^{12}$ entre Zn et Al. Dans les alliages Zn^3Al, Zn^2Al, la cassure présente quelques cristaux emprisonnés dans une pâte grenue. L'alliage Zn^3Al a une tendance à s'enflammer à la t. de fusion. HCl attaque à froid tous ces alliages, AzO^3H n'agit sur tous qu'à chaud. à froid il n'a d'action que sur Zn^3Al, Zn^2Al, ZnAl. KOH attaque plus ou moins ces alliages. — *C. r.*, 1904, 138, 1103-1104; [2/5*]. (*A. Granger.*)

Hector Pécheux, *Sur une propriété des alliages étain-aluminium.* En plongeant dans H^2O dist. à 13° une baguette d'un des alliages: Sn^4Al, Sn^3Al, Sn^2Al, $SnAl^2$, on voit se dégager H et O, dans le rapport 2H à O, si l'on a limé une partie de la surface de l'alliage. Le dégagement s'arrête au bout de 2 à 3 min., il n'a lieu que sur la surface limée. Dans une sol. de $CuSO^4$, il y a, avec une baguette limée, dég. de O et dépôt de Cu; si la baguette n'est pas limée, il ne dégage pas de gaz. $ZnSO^4$ agit de même, moins activement. L'aut. attribue le phénomène à une force électro-motrice prenant naissance par le frottement de la lime sur les mol. de Sn et Al juxtaposées dans ces alliages. H^2O dist. à 100° est déc. par une baguette de ces alliages non usée à la lime, comme si le recuit qui se produit détruisait la combinaison des métaux à la surface. — *C. r.*, 1904, 138, 1170-1171; [9/5*]. (*A. Granger.*)

ÉLECTROTECHNIQUE

André Brochet et **Jos. Petit**, *Influence de la fréquence dans l'électrolyse par courant alternatif.* La fréquence n'a qu'une action faible dans le cas de réact. particuliers au courant alternatif. Le courant alternatif, d'après les nombreuses observations des aut., paraît jouir de propriétés électrolytiques spéciales, différentes de celles du courant continu. — *C. r.*, 1904, 138, 1421-1423; [6/6]. Paris, Lab. d'électrochim. de l'Ec. de Phys. et Chim. ind. de la ville de Paris. (*A. Granger.*)

G. Adolph, *Remarques sur le mémoire de* M. Steiner *intitulé: Sur l'électrolyse des solutions aqueuses de chlorures alcalins par le procédé dit " de la cloche ".* Steiner, dans ce mémoire (*Z. f. Electroch.*, 10, 317), considère comme inapplicable, à la marche continue du procédé, les conclusions tirées par Adolph de ses recherches sur la marche discontinue du procédé, publiées il y a 3 ans. Suivant Steiner, Adolph aurait aussi établi une différence tranchée entre la marche du procédé de la cloche avec une anode en Pt. ou en charbon. Adolph rectifie ces deux points. En ce qui touche le 2e, il rappelle ses conclusions : Dans le procédé de la cloche, la zone neutre caractéristique servant de cloison entre l'analyte et le catalyte se forme différemment quand l'anode est en Pt ou en charbon.

Avec le platine, la formation d'HCl est beaucoup plus petite qu'avec le charbon à teneur égale de NaCl. Avec le charbon, on peut élever plus fortement la concentration cathodique en alcali libre,

sans que pour cela la zone neutre croisse au contact de l'anode; sans doute, les H de l'anode neutralisent une partie des O H; avec le platine cela ne se produit que très peu. Avec le platine comme avec le charbon, le Cl dissous forme de l'hypochlorite avec une partie des OH. La différence exprimée est donc seulement graduelle et dépend de la qualité du charbon. Il résulte de la différence que, dans le cas du platine, si on veut que la zone dite neutre s'établisse à la même hauteur qu'avec C, à intensité égale, on doit provoquer une alimentation en NaCl aq. frais plus rapide. — *Z. f. Electroch.*, **1904, 10,** 449-450 ; 8/7 : [11/6]. Ammendorf. (*O. Dony.*)

Henry Sand, *Sur l'électrolyse des électrolytes en mouvement rapide.* La densité du courant convenable pour une électrolyse dépend selon toute vraisemblance exclusivement du renouvellement de la solution à l'électrode. Les circonstances dont dépendent les changements de conc. locaux aux électrodes ont été étudiées encore par Danneel (*Z. f. Electroch.*, 9, 763) ; mais Sand pense qu'on ne met point assez en lumière l'importance proportionnelle des divers facteurs. Le temps nécessaire pour que la concentration à l'électrode s'abaisse à zéro peut s'exprimer par $t = \frac{(A_c)^2 k}{\gamma(1 - n_c)^2 i^2}$, où A_c est le degré dont la conc. du sel doit s'abaisser, k le coefficient de diffusion du sel, $\gamma = \left(\frac{1,1284}{96.540}\right)^2$, i la densité du courant, n_c le nombre de transport du métal ppté (rapport des équiv. conduits à la cathode au total des équiv. conduits par le courant). En cas d'ion complexe allant à l'anode, n_c est négatif. L'aut. examine brièvement l'application de cette formule. — *Z. f. Electroch.*, **1904, 10,** 451-454 ; 8/7 ; [20/6]. University College, Nottingham. (*O. Dony.*)

M. Le Blanc, *La préparation du Na métallique par électrolyse d'un mélange fondu de NaOH et Na^2CO^3.* (D'après les expériences de Carrier jun). H. Becker décrit, dans sa monographie sur " l'Electrométallurgie des métaux alcalins ", un procédé de préparation du Na qui ne diffère pas essentiellement de celui de Castner et qui est en usage aux usines de Rioupéroux; il emploie un mélange de NaOH et Na^2CO^3 qui aurait sur NaOH l'avantage du bon marché. Or cette addition ne peut se concevoir que si CO^2 se décharge à l'anode et passe dans l'atmosphère. Suivant Becker, la t. d'électrolyse serait environ 550°. Or, suivant Lebeau, la pression de dissociation de Na^2CO^3 est à 700° de 1mm. Hg; donc le départ de CO^2 ne pourra point résulter de l'action calorifique sur le bain, mais bien correspondre à une décharge anodique. Avec 0,66 a. par cm², des mélanges de composition variables de 16 à 60 % de Na^2CO^3, Carrier n'obtient jamais de CO^2 dans le produit gazeux s'échappant dans le compartiment anodique ; quant au Na, on en obtient encore, bien que peu, à des t. élevées à condition qu'on l'abaisse suffisamment pour que la viscosité ne soit pas trop grande pour électrolyser. Comme Becker travaillerait à 558°, on a opéré encore avec des dens. de courant plus grandes et des mélanges plus riches en carbonate (2,5 a. cm²). Avec 60 % à 50 % et entre 450 et 550° dans 7 essais, on obtient parfois du Na, jamais de CO^2; même en conduisant dans le compartiment anodique un fort courant d'air privé de CO^2, on n'a pas provoqué de dégagement. L'aut. montre accessoirement que du Na^2CO^3 aq. addit. de NaOH ne dégage CO^2 à 90° avec 0,6 a. par cm. à l'anode que quand il n'y a plus de NaOH libre. Le procédé Becker, tel qu'il a été décrit, ne peut donc être considéré comme praticable. — *Z. f. Electroch.*, **1904, 10,** 568-572 ; 5/7 : [15/6]. Carlsruhe, Institut für phys. Chemie und. Electroch. der. tech. Hochschule. (*O. Dony.*)

Dr Rathenau, *Sur la préparation du calcium.* L'aut. est arrivé à fabriquer techniquement le Ca métallique en blocs volumineux et homogènes ; la préparation est surtout caractéristique en ce qui concerne l'électrode. Celle-ci, au début de la marche, affleure seulement le liquide fondu; il se forme ainsi une couche de Ca sous l'électrode et on relève lentement celle-ci, sous laquelle se forme un bâton de métal croissant. Avec 15-20 volts et 80 a. dans un petit four en cuivre d'une contenance d'1/2 litre, avec un bâton de fer comme cathode, Müthmann obtient 600 gr. Ca en 4 heures. — *Z. f. Electroch.*, **1904, 10,** 508-509. Séance générale de la " Bunsen Gesellschaft ". (*O. Dony.*)

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique théorique.

W. Marckwald, *Sur la synthèse asymétrique.* Le mémoire est publié en réponse à un travail dans lequel Cohen et Patterson (*B.*, 37, 1012) critiquent les premiers résultats de l'aut. ; les synthèses asymétriques sont celles qui, à partir des combinaisons à constitution symétrique, permettent d'arriver à des substances optiquement actives en se servant bien, comme prod. intermédiaire, de composés optiquement actifs, mais en évitant tout procédé analytique. — *B.*, **1904, 37,** 1368-1370 ; [28/3]. II. Chem. Univ. Lab. Berlin. (*G. Laloue.*)

L. Balbiano, *Sur la théorie du processus de la saponification.* Réplique à M. Lewkowitsch. — *G.*, **1904, 34,** [II], 55-56 ; 25/7 : [21/3]. (*Rossi.*)

J. Houben, *Synthèse d'hydrocarbures au moyen des combinaisons organo-magnésiennes et du sulfate de diméthyle.* L'aut. rappelle qu'en 1901 il avait déjà constaté l'act. du sulfate de diméthyle sur l'iodure de méthylmagnésium avec form. d'éthane : $SO^4(CH^3)^2 + CH^3MgI = SO^4(CH^3MgI) + CH^3.CH^3$, et qu'en 1902 il a prép. avec Zacharias un isohexane par l'act. du sulfate de diméthyle sur le bromure d'isoamylmagnésium. — *B.*, **1904, 37,** n° 3, 488-89 ; 20/2 : [21/1]. Aachen. Techn. Hochschule. (*L.*)

R. Scheube et **E. Loeb**, *La préparation des alcools par réduction des amides d'acides* (1). Scheube a déjà montré antérieurement qu'en réduisant l'amide de l'ac. sébacique par Na en sol.

d'alcool amylique bouillant on arrive au décaméthylèneglycol. Les aut. ont perfectionné la méthode et obtenu, par réduction des amides subérique, palmitique, stéarique et laurique, l'octométhylèneglycol et les alcools hexadécylique, octodécylique et dodécylique. — *M.*, 1904, 25, n° 3, 341-53; Mars. Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ., Vienne. (*L.*)

Ch. Moureu, *Sur le dédoublement des éthers β-acétaliques par la chaleur. Méthode générale de synthèse d'éthers éthyléniques β-oxyalcoylés.* Développement d'un mém. paru au *C. r.*; analysé *Rép.* 1904. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 509-517; 5/5. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu, *Dédoublement par la chaleur des acides éthyléniques β-oxyalcoylés. Carbures éthyléniques oxyalcoylés.* Les divers ac. éthyléniques β-oxyalcoylés R.C (O R') : CH.CO^2H décrits dans un précédent mém. se dédoublent nettement par distillation sèche en CO^2 et carbures éthyléniques oxyalcoylés. En partant de l'ac. β-amyl-β-méthoxyacrylique C^5H^{11}.C(OCH^3) : CH.CO^2H chauffé au bain d'huile entre 150° et 175°, on obtient le 2-amyl-2-méthoxyéthylène (C^5H^{11})C.(OCH^3) : CH^2. Avec l'ac. β-amyl-β-éthoxyacrylique C^5H^{11}.C(OC^2H^5) : CH.CO^2H, on obtient le 2-amyl-2-éthoxyéthylène; avec l'ac. β-amyl-β-propoxyacrylique C^5H^{11}.C(OC^3H^7) : CH.CO^2H, le 2-amyl-2-propoxyéthylène; avec l'ac. β-hexyl-β-méthoxyacrylique C^6H^{13}.C(OCH^3) : CH.CO^2H, le 2-héxyl-2-méthoxyéthylène C^6H^{13}.C(OCH^3) : CH^2; avec l'ac. phényl-β-méthoxyacrylique C^6H^5.C(OCH^3): CH.CO^2H, le 2-phényl-2-méthoxyéthylène (α-méthoxystyrolène); avec l'ac. β-phényl-β-éthoxyacrylique C^6H^5.C.(OC^2H^5): CH.CO^2H, le β-phényl-β-éthoxyéthylène (α-éthoxystyrolène). Tous ces carbures sont des huiles incolores et légères dont l'aut. a déterminé les principales constantes. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 522-526; 5/5. (*A. Granger.*)

Ch. Moureu, *Sur la condensation des carbures acétyléniques avec les alcools.* Par une condensation des alcools avec le phénylacétylène, l'aut. a préparé quatre carbures oxyalcoylés : les 2-phényl-1-méthoxyéthylène (ω-méthoxystyrolène) C^6H^5.CH : CH(OCH^3), 2-phényl-1-éthoxy-éthylène (ω-éthoxystyrolène), C^6H^5.CH : CH(O.C^2H^5), 2-phényl-1-propoxyéthylène (ω-propoxyéthylène) C^6H^5.CH : CH(OC^3H^7) et 2-phényl-1-isobutoxyéthylène (ω-isobutoxystyrolène) C^6H^5.CH : CH(OC^4H^9). Ces quatre composés se préparent en chauffant à reflux Na avec les alcools méthylique, éthylique, propylique ou butylique, puis ajoutant après disparition du métal le phénylacétylène. Ce sont des liquides d'odeur aromatique, ayant une réfraction moléculaire supérieure de 2 unités, en moyenne, à la valeur calculée. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 526-528; 5/5. Paris. Ecole de pharm. (*A. Granger.*)

M. Rix, *Action de l'eau sur le bromure de triméthylène et de l'acide sulfurique sur le triméthylèneglycol.* Par act. de l'eau sur le bromure de triméthylène, on obt., outre HBr, surtout du triméthylèneglycol quand il y a bcp d'eau et une t. infér. à 150°, et de l'acétone, de l'ald. propionique et ses prod. de condens. quand il y a peu d'eau et que la t. est plus élevée.

On obt. les mêmes prod. par action de H^2SO^4 dil. ou HCl dil. sur le triméthylèneglycol à 170-220° en tube scellé.

Le propylèneglycol (propane-2 : 2-diol) donne, dans les mêmes circonstances, de l'ald. propionique et de l'acétone. — *M.*, 1904, 25, n° 3, 267-76; Mars. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

J. Schmidt et **F. Leipprand**, *Polymérie et desmotropie chez le nitrosobromure de triméthyléthylène (2-bromo-3-nitroso-2-méthylbutane).* Les résultats obt. dans l'étude des nitrosobromures de triméthyléthylène et de tétraméthyléthylène montrent que les prod. d'add. du tétroxyde et du trioxyde d'azote, du chlorure et du bromure de nitrosyle avec le triméthyléthylène sont bien, selon les conceptions de J. Schmidt, des combin. nitrosées secondaires vraies de formule générale:

$$\begin{matrix}(CH^3)^2 \\ R\end{matrix}\!\!>\!C.CH\!<\!\!\begin{matrix}CH^3 \\ Az : O\end{matrix}$$

— *B.*, 1904, 37, n° 3, 532-45; 20/2 : [29/1]. Stuttgart, Techn. Hochschule. (*L.*)

J. Schmidt et **F. Leipprand**, *Sur le nitrosobromure de tétraméthyléthylène (2-bromo-3-nitroso-2 : 3-diméthylbutane).* — *B.*, 1904, 37, n° 3, 545-49; 20/2 : [27/1]. Stuttgart, Techn. Hochschule. (*L.*)

Ch. Schmitt, *Produits de condensation des éthers cyanacétiques avec des éthers acylcyanacétiques.* Lorsque, dans la préparation du benzoylcyanacétate de méthyle suivant la méthode de Haller, on prend un excès de cyanacétate de méthyle et qu'on maintient longtemps au b.-m., le produit repris par H^2O après l'élimination des dernières traces d'alcool méthylique fournit un corps insol. dans H^2O, l'éther, F. 162° après recristallisations dans l'alcool, $C^{15}H^{14}O^5Az^2$, ayant pour formule probable :

$$\begin{matrix}C.Az \\ COO.CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH.COH(C^6H^5)\!<\!\!\begin{matrix}CAz \\ COO.CH^3\end{matrix}$$

Le chlorure d'acétyle et le cyanacétate de méthyle conduisent à un corps, F. 135°, résultant de l'union de deux mol. d'acylcyanacétate avec une mol. de cyanacétate. Ce corps n'a pu être dédoublé en acylcyanacétate et cyanacétate par KOH alcoolique; à côté de cyanacétate de méthyle, d'ac. acét., on a trouvé de petites quantités d'un ac. $C^{12}H^4Az^2O^8$, F. 158-160°. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 529-530; 5/5. (*A. Granger.*)

J.-J. Sudborough et **H. Hibbert**, *Différenciation des amines primaires, secondaires et tertiaires.* Les amines secondaires et primaires agissent sur l'iodure de magnésium-méthyle d'après la réaction (Meunier) $RAzH^2 + CH^3MgI = RAzH'MgI + CH^4$; $RR'AzH + CH^3.MgI = RR'Az.MgI + CH^4I$. A chaud et en sol. amylique, une seconde mol. de méthane est mise en liberté avec les

amines primaires ; avec les secondaires une seule mol. de méthane est mise en liberté pour chaque mol. gr. de corps employé. Rien de semblable ne se produit avec les amines tertiaires. — *Proc.*, **1904, 20**, 166-167 ; 30/6. (*Salles.*)

A. Piutti, *Sur la densité des asparagines.* La densité des β-asparagines a été déterminée en 1888 par M. Boggio, qui, employant des gros cristaux dans ses expériences, trouve des valeurs différentes pour l'asparagine dextrogyre et pour la lévogyre. Ces résultats étant en contradiction avec les nombreuses recherches de Liebisch et de Walden sur la densité des isomères optiques, l'aut. a répété les expériences en employant la méthode de Goldschmidt conseillée par Retgers. Il a trouvé que les β-asparagines dextrogyre et lévogyre ont la même densité de 1,5434 à $\frac{14°,8}{4°}$. L'α-asparagine inactive a une densité plus faible, c'est-à-dire 1,4540. — *G.*, **1904, 34**, [II], 36-46 ; 25/7 : [11/3]. Naples, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

P.-C. Taussig, *Sur des dérivés oxamidés et carbamidés aromatiques.* L'aut. montre que les oxamides de l'aniline, de l'o- et de la m-toluidine, du 4-amino-1 : 3-xylène, de l'o-toluidine et de la m-nitranilide sont transf. par chauffage avec HgO dans les urées corresp. — *M.*, **1904, 25**, n° 4, 375-90 ; Avril. Vienne, I chem. Lab. der k. k. Univ. (*L.*)

L. Francesconi et **E. Piazza**, *Composés d'argent et de mercure de quelques oximes, et transformation des oximes stéréoisomères.* Mémoire paru également aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], **12**, [II], 128-135 ; voyez *Rép.*, **1904, 4**, 157. — *G.*, **1904, 34**, [II], 19-31 ; 25/7. (*Rossi.*)

W. Traube, *Action du dicyanogène sur les combinaisons méthyléniques.* Avec l'éther acétacétique, on obt. l'éther cyaniminométhylacétique $CH^3.CO.CH(CO^2C^2H^5).C(:AzH).C:Az$, F. 122°, qui se transf. facil. sous diverses influences en 2 isomères, F. 178° et F. 211°. Avec l'éther malonique, on obt. l'éther cyaniminoisosuccinique, F. 93°. Les comb. cyaniminées peuvent fixer une deuxième mol. de comp. méthylénique, en formant des comb. diiminées, comme $CH^3.CO.CH(CO^2C^2H^5).C(:AzH).C(:AzH).CH(CO^2C^2H^5).CO.CH^3$. L'aut. a prép. de nombr. combin. analogues, leurs isomères et leurs dérivés. — *A.*, **1904, 332**, n°s 1-2, 104-158 ; 31/3. (*L.*)

S. Gartner, *Etude des combinaisons chloralaminiques* (I). L'aut. étudie particulièrem. l'act. de la phénylhydrazine et de la semi-carbazide sur l'ac. chloralanthranilique. Avec la première, il obt. un ac. phénylhydrazidique, d'où l'on peut prép. un ac. phénylimidoacétique-2-carbonique, F. 243°. Avec la seconde, on obt. la semicarbazide de ce même ac. — *A.*, **1904, 332**, n°s 1-2, 226-45 ; 31/3. Halle-a-S., Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

A. Scott, *Quelques dérivés alkylés du soufre, du sélénium et du tellure.* Le soufre, chauffé à 180° avec l'iodure de méthyle, forme le biiodure d'iodure de triméthylsulfine ; l'huile noire ainsi obtenue est débarrassée d'iodure de méthyle, dissoute dans l'acétate d'éthyle ; en versant de l'éther, il se dépose à l'état solide $S(CH^3)^3I, I^2$. Le sélénium se comporte de la même façon. Comme Demarçay l'a montré, l'action de l'iodure de méthyle sur le tellure donne du biiodure de diméthyltellure $Te(CH^3)^2I^2$, qui ne se décompose pas à 180° et ne donne pas de composé analogue à ceux obtenus avec le soufre et le sélénium. Pour obtenir l'iodure de triméthyltellure, le biiodure est dissous dans l'iodure de méthyle et l'on ajoute des quantités équivalentes de sulfite de sodium et de carbonate de sodium. — *Proc.*, **1904, 20**, 156-157 ; 30/6. (*Salles.*)

J.-J. Sudborough, H. Hibbert et **S.-H. Beard**, *Composés d'addition du bromure de magnésium anhydre avec des composés organiques oxygénés et azotés.* Les aut. ont préparé un composé d'addition du bromure de magnésium et du succinate d'éthyle $(CH^2.CO^2.C^2H^5)^2,MgBr^2$. D'autres composés d'addition ont été obtenus avec des composés oxygénés organiques, tels que l'éther, l'éther amylique, la benzophénone, l'acide pyruvique, etc. Les amines et les nitrites semblent pouvoir former des composés semblables, mais non pas les hydrocarbures. — *Proc.*, **1904, 20**, 165 ; 30/6. (*Salles.*)

F. Bodroux, *Sur une méthode générale de synthèse des aldéhydes.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1904, 4**, 247. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 585-588 ; 20/5. Fac. des Sciences de Poitiers. (*A. Granger.*)

H. Geisow, *Sur l'oxydation du formaldéhyde avec les superoxydes.* En sol. alcaline, le formaldéhyde est oxydé par H^2O^2 avec form. d'ac. formique et d'hydrogène ; en sol. neutre ou acide, on ne trouve que CO^2. Avec le peroxyde de baryum, il se dégage de l'hydrogène et il se forme du carbonate de Ba. Avec le peroxyde de plomb ou de manganèse, il ne se prod. que de l'ac. formique. — *B.*, **1904, 37**, n° 3, 515-20 ; 20/2 : [1/2]. Frankfurt-a-M., Chem. Lab. des Physik. Vereins. (*L.*)

F.-M.-A. Kirchbaum, *Action de la potasse sur l'aldéhyde isobutyrique.* Sous l'act. du carbonate de potasse sec ou dissous, il se forme d'abord à la t. ord. de l'isobutyraldol ; mais, si l'act. se prolonge, l'aldol se mélange de l'éther monoisobutyrique de l'octoglycol corresp. à l'aldol, de sorte qu'après 28 jours l'éther forme les 81 °/₀ et l'aldol 19 °/₀ seulement du mélange. Par distill. à la pression atm., on peut débarrasser l'éther de l'aldol, ce dernier se transf. en ald. isobutyrique ; par contre, il est très diff. d'obtenir l'aldol exempt d'éther.

A haute t., on obt. toujours davantage d'éther et toujours moins d'aldol. — *M.*, **1904, 25**, n° 3, 249-66 ; Mars. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

S. Condelli, *Sur le dédoublement de l'ac. tartrique racémique par le moyen de l'Aspergillus*

niger. L'aut. porte par ses expériences une contribution à la connaissances des conditions dans lesquelles a lieu ce dédoublement, surtout en relation avec la température. — *G.*, **1904**, **34**, [11], 86-96 : 25/7 : [10/4]. Rome, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Ponzio, *Sur quelques nouveaux acides de la série oléique. I. Acide 2 : 3-oléique.* On ne connaît pas d'ac. supérieurs de la série oléique avec la double liaison en position 2-3 ; lorsque l'on tente de les obtenir par l'action de KOH alcool. sur les ac. saturés α-bromés, on obtient toujours les oxyacides corresp. L'aut. a trouvé, au contraire, que les acides non saturés 2 : 3 se forment par l'action de KOH alcool. sur les ac. saturés α-iodés, et il a appliqué sa nouvelle méthode d'abord à la préparation de l'ac. 2 : 3-oléique. L'aut. prépare l'ac. α-bromostéarique $CH^3.(CH^2)^{15}.CHBr.COOH$ par la méthode de Hell et Sadomsky modifiée ; en chauffant le produit obtenu avec une sol. alcoolique de KI, il obtient l'*ac. α-iodostéarique*, $CH^3.(CH^2)^{15}.CHI.COOH$, qui crist. de l'alcool en écailles blanches brillantes, F. 66°. En chauffant ce dernier composé avec KOH alcool. on obtient un mélange d'ac. α-oxystéarique et d'ac. 2 : 3-oléique, que l'on peut séparer au moyen de l'éther de pétrole, dans lequel le premier est insol. *L'acide α-oxystéarique*, $CH^3.(CH^2)^{15}.CHOH.COOH$, crist. du chloroforme en prismes blancs, F. 90°-91° ; le produit obtenu par Hell et Sadomsky, qui fondait à 85°, était probablement impur. *L'acide 2 : 3-oléique*, $CH^3.(CH^2)^{14}.CH : CH.COOH$, forme des aig. blanches, F. 59° ; sol. dans l'éther, le chlf. et l'éther de pétrole, peu sol. dans l'alcool à froid. Il donne par fusion avec KOH un mélange de palmitate et acétate de potassium. L'aut. en a analysé les *sels de sodium*, $C^{18}H^{33}O^2Na$; *de calcium*, $(C^{18}H^{33}O^2)^2Ca + H^2O$; de baryum, $(C^{18}H^{33}O^2)^2Ba$; *d'argent* $C^{18}H^{33}O^2 Ag$.
En faisant passer un courant d'HCl gazeux dans une sol. alcoolique d'ac. 2 : 3 -oléique, on obtient *l'éther éthylique de l'ac. 2 : 3-oléique*, $CH^3.(CH^2)^{14}.CH : CH.COOC^2H^5$, qui fond à 15° et bout inaltéré au-dessus de 360° ; insol. dans l'eau. En chauffant l'ac. 2 : 3-oléique avec PCl^5 et traitant le chlorure acide obtenu avec l'ammoniaque, on obtient *l'amide 2 : 3-oléique*, $CH^3.(CH^2)^{14}.CH : CH.CO.AzH^2$, qui crist. de l'alcool en prismes F. 107°-108°. Par l'action d'une mol. de brome en sol. dans chlf. ou dans l'eau, on obtient l'*acide 2 : 3-bibromostéarique*, F. 72°. — *G.*, **1904**, **34**, [11], 77-85 ; 25/7 : [28/3]. Turin, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Ponzio, *Sur l'acide isoérucique.* Par l'action de KOH alcool. sur le bibromure de l'ac. isoérucique, on obtient l'ac. béhénolique, $CH^3(CH^2)^7.C : C(CH^2)^{11}.CO^2H$. Par oxydation avec l'ac. nitrique, l'ac. isoérucique se décompose en ac. nonylique $C^9H^{18}O^2$ et en ac. brassylique $C^{13} H^{24}O^4$. L'aut. conclut que dans l'ac. isoérucique la double liaison est entre le treizième et le quatorzième atome de carbone, c'est-à-dire dans la même position que dans l'ac. érucique. — *G.*, **1904**, **34**, [11], 50-55 ; 25/7 : [14/3]. Turin, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

H. Kiliani et **J. Schweissinger**, *Sur l'acide digitogénique et sur ses produits de dédoublement.* Travail fait en partie avec la collaboration de Windaus. — *B.*, **1904**, **37**, 1215-1221 ; [7/3]. Medizin. Abt. d. Univ. Lab. Freiburg i-B. (*G. Laloue.*)

A. Scott, *Décomposition des oxalates par la chaleur.* La décomposition par la chaleur de l'oxalate de calcium donne toujours un peu de CO^2 et de carbone. Quant aux oxalates de Na, Ba et Mg, leur décomposition se fait suivant les équations ; $7Na^2C^2O^4 = 7Na^2CO^3 + 3CO + 2CO^2 + 2C$; $8BaC^2O^4 = 8BaCO^3 + 6CO + CO^2 + C$; $MgC^2O^4 = MgO + CO + CO^2$. — *Proc.*, **1904**, **20**, 156-157 ; 30/6. (*Salles.*)

H. Kiliani et **F. Kohler**, *Action de l'hydrate de chaux sur le l-arabinose.* Les aut. donnent d'abord un mode de préparation simple du l-arabinose, puis ils indiquent les résultats (encore incomplets) de leurs recherches sur l'action de l'hydrate de chaux. Ils n'ont pu isoler aucun produit de réaction cristall., soit en laissant le mélange pendant des mois sur SO^4H^2, soit en essayant de purifier par dialyse, etc... Les aut. attribuèrent cet échec à la présence de certaines quantités de produits de décomposition réducteurs instables de l'arabinose et ils essayèrent de les isoler en évitant toute élévation de temp. Pour cela ils soumirent les sels neutres de Ca à une pption fractionnée par l'alcool, de façon à pouvoir analyser directement les diverses fractions brutes et se faire une idée approchante de leur composition, idée qui leur permettrait peut-être de donner une nouvelle direction à leurs recherches. Ils ont de la sorte isolé 4 fractions dont l'une possédait approximativement la composit. $(C^5H^9O^5)^2Ca$ et les 3 autres la composit. $(C^6H^{10}O^6)^2Ca$. De ces résultats on peut conclure que pour la plus grande partie des prod. de décomposit. le rapport C à O est comme 1 à 1, ainsi que cela a lieu pour les ac. sacchariniques. — *B.*, **1904**, **37**, 1210-1215 ; [7/3]. Med. Abt. d. Univ. Lab. Freiburg i. B. (*G. Laloue.*)

Edm. Knecht, *Sur un nitrate labile de cellulose.* Par l'act. de l'ac. nitrique (D = 1,415) sur la cellulose, l'aut. est parvenu à isoler un corps de comp. constante $C^6H^{10}O^5.HAzO^3$; c'est un nitrate labile, décomposable par l'eau en ac. nitrique et en un hydrate de cellulose analogue à celui que Mercer a obt. dans la mercerisation du coton. — *B.*, **1904**, **37**, n°3, 549-52 ; 20/2 : [1/2]. Manchester, Municipal School of Technology. (*L.*)

L. Langstein, *Les hydrates de carbone de la sérum-globuline* (II). L'aut. considère comme très probable que le sucre de la globuline du sang n'est lié à l'albumine que d'une façon très lâche, comme l'eau de crist. dans les sels, et qu'il joue le rôle d'un sucre de transport. — *M.*, **1904**, **25**, n°5, 453-63 ; Mai. (*L.*)

P. Gnehm, *Sur quelques amido et amido-oxy-diphényl-amines.* Par condens. de la diméthyl-p-phénylène-diamine avec l'hydroquinone ou par réduction du bleu phénolique, on obt. la diméthyl-

amines primaires ; avec les secondaires une seule mol. de méthane est mise en liberté pour chaque mol. gr. de corps employé. Rien de semblable ne se produit avec les amines tertiaires. — *Proc.*, **1904**, **20**, 166-167 ; 30/6. (*Salles.*)

A. Piutti, *Sur la densité des asparagines.* La densité des β-asparagines a été déterminée en 1888 par M. Boggio, qui, employant des gros cristaux dans ses expériences, trouve des valeurs différentes pour l'asparagine dextrogyre et pour la lévogyre. Ces résultats étant en contradiction avec les nombreuses recherches de Liebisch et de Walden sur la densité des isomères optiques, l'aut. a répété les expériences en employant la méthode de Goldschmidt conseillée par Retgers. Il a trouvé que les β-asparagines dextrogyre et lévogyre ont la même densité de 1,5434 à $\frac{14°,8}{4°}$. L'α-asparagine inactive a une densité plus faible, c'est-à-dire 1,4540. — *G.*, **1904**, **34**, [II], 36-46 ; 25/7 : [11/3]. Naples, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

P.-C. Taussig, *Sur des dérivés oxamidés et carbamidés aromatiques.* L'aut. montre que les oxamides de l'aniline, de l'o- et de la m-toluidine, du 4-amino-1 : 3-xylène, de l'o-toluidine et de la m-nitranilide sont transf. par chauffage avec HgO dans les urées corresp. — *M.*, **1904**, **25**, n° 4, 375-90 ; Avril. Vienne, I chem. Lab. der k. k. Univ. (*L.*)

L. Francesconi et **E. Piazza**, *Composés d'argent et de mercure de quelques oximes, et transformation des oximes stéréoisomères.* Mémoire paru également aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1903**, [5], **12**, [II], 128-135 ; voyez *Rép.*, **1904**, **4**, 157. — *G.*, **1904**, **34**, [II], 19-31 ; 25/7. (*Rossi.*)

W. Traube, *Action du dicyanogène sur les combinaisons méthyléniques.* Avec l'éther acétacétique, on obt. l'éther cyaniminométhylacétique $CH^3.CO.CH(CO^2C^2H^5).C(:AzH).C \vdots Az$, F. 122°, qui se transf. facil. sous diverses influences en 2 isomères, F. 178° et F. 211°. Avec l'éther malonique, on obt. l'éther cyaniminoisosuccinique, F. 93°. Les comb. cyaniminées peuvent fixer une deuxième mol. de comp. méthylénique, en formant des comb. diiminées, comme $CH^3.CO.CH(CO^2C^2H^5).C(:AzH).C(:AzH).CH(CO^2C^2H^5).CO.CH^3$. L'aut. a prép. de nombr. combin. analogues, leurs isomères et leurs dérivés. — *A.*, **1904**, **332**, nos 1-2, 104-158 ; 31/3. (*L.*)

S. Gartner, *Etude des combinaisons chloralaminiques* (I). L'aut. étudie particulièrem. l'act. de la phénylhydrazine et de la semi-carbazide sur l'ac. chloralanthranilique. Avec la première, il obt. un ac. phénylhydrazidique, d'où l'on peut prép. un ac. phénylimidoacétique-2-carbonique, F. 243°. Avec la seconde, on obt. la semicarbazide de ce même ac. — *A.*, **1904**, **332**, nos 1-2, 226-45 ; 31/3. Halle-a-S., Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

A. Scott, *Quelques dérivés alkylés du soufre, du sélénium et du tellure.* Le soufre, chauffé à 180° avec l'iodure de méthyle, forme le biiodure d'iodure de triméthylsulfine ; l'huile noire ainsi obtenue est débarrassée d'iodure de méthyle, dissoute dans l'acétate d'éthyle ; en versant de l'éther, il se dépose à l'état solide $S(CH^3)^3I, I^2$. Le sélénium se comporte de la même façon. Comme Demarçay l'a montré, l'action de l'iodure de méthyle sur le tellure donne du biiodure de diméthyltellure $Te(CH^3)^2I^2$, qui ne se décompose pas à 180° et ne donne pas de composé analogue à ceux obtenus avec le soufre et le sélénium. Pour obtenir l'iodure de triméthyltellure, le biiodure est dissous dans l'iodure de méthyle et l'on ajoute des quantités équivalentes de sulfite de sodium et de carbonate de sodium. — *Proc.*, **1904**, **20**, 156-157 ; 30/6. (*Salles.*)

J.-J. Sudborough, **H. Hibbert** et **S.-H. Beard**, *Composés d'addition du bromure de magnésium anhydre avec des composés organiques oxygénés et azotés.* Les aut. ont préparé un composé d'addition du bromure de magnésium et du succinate d'éthyle $(CH^2.CO^2.C^2H^5)^2,MgBr^2$. D'autres composés d'addition ont été obtenus avec des composés oxygénés organiques, tels que l'éther, l'éther amylique, la benzophénone, l'acide pyruvique, etc. Les amines et les nitrites semblent pouvoir former des composés semblables, mais non pas les hydrocarbures. — *Proc.*, **1904**, **20**, 165 ; 30/6. (*Salles.*)

F. Bodroux, *Sur une méthode générale de synthèse des aldéhydes.* Mém. paru aux *C. r.*, analysé *Rép.*, **1904**, **4**, 247. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 585-588 ; 20/5. Fac. des Sciences de Poitiers. (*A. Granger.*)

H. Geisow, *Sur l'oxydation du formaldéhyde avec les superoxydes.* En sol. alcaline, le formaldéhyde est oxydé par H^2O^2 avec form. d'ac. formique et d'hydrogène ; en sol. neutre ou acide, on ne trouve que CO^2. Avec le peroxyde de baryum, il se dégage de l'hydrogène et il se forme du carbonate de Ba. Avec le peroxyde de plomb ou de manganèse, il ne se prod. que de l'ac. formique. — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 515-20 ; 20/2 : [1/2]. Frankfurt-a-M., Chem. Lab. des Physik. Vereins. (*L.*)

F.-M.-A. Kirchbaum, *Action de la potasse sur l'aldéhyde isobutyrique.* Sous l'act. du carbonate de potasse sec ou dissous, il se forme d'abord à la t. ord. de l'isobutyraldol ; mais, si l'act. se prolonge, l'aldol se mélange de l'éther monoisobutyrique de l'octoglycol corresp. à l'aldol, de sorte qu'après 28 jours l'éther forme les 81 % et l'aldol 19 % seulement du mélange. Par distill. à la pression atm., on peut débarrasser l'éther de l'aldol, ce dernier se transf. en ald. isobutyrique ; par contre, il est très diff. d'obtenir l'aldol exempt d'éther.

A haute t., on obt. toujours davantage d'éther et toujours moins d'aldol. — *M.*, **1904**, **25**, n° 3, 249-66 ; Mars. Vienne, Chem. Lab. des Prof. Lieben an der k. k. Univ. (*L.*)

S. Condelli, *Sur le dédoublement de l'ac. tartrique racémique par le moyen de l'Aspergillus*

niger. L'aut. porte par ses expériences une contribution à la connaissances des conditions dans lesquelles a lieu ce dédoublement, surtout en relation avec la température. — *G.*, 1904, 34, [11], 86-96 : 25/7 : [10/4]. Rome, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Ponzio, *Sur quelques nouveaux acides de la série oléique. I. Acide 2 : 3-oléique.* On ne connaît pas d'ac. supérieurs de la série oléique avec la double liaison en position 2-3 ; lorsque l'on tente de les obtenir par l'action de KOH alcool. sur les ac. saturés α-bromés, on obtient toujours les oxyacides corresp. L'aut. a trouvé, au contraire, que les acides non saturés 2 : 3 se forment par l'action de KOH alcool. sur les ac. saturés α-iodés, et il a appliqué sa nouvelle méthode d'abord à la préparation de l'ac. 2 : 3-oléique. L'aut. prépare l'ac. α-bromostéarique $CH^3.(CH^2)^{15}.CHBr.COOH$ par la méthode de Hell et Sadomsky modifiée ; en chauffant le produit obtenu avec une sol. alcoolique de KI, il obtient l'*ac. α-iodostéarique*, $CH^3.(CH^2)^{15}.CHI.COOH$, qui crist. de l'alcool en écailles blanches brillantes, F. 66°. En chauffant ce dernier composé avec KOH alcool. on obtient un mélange d'ac. α-oxystéarique et d'ac. 2 : 3-oléique, que l'on peut séparer au moyen de l'éther de pétrole, dans lequel le premier est insol. *L'acide α-oxystéarique*, $CH^3.(CH^2)^{15}.CHOH.COOH$, crist. du chloroforme en prismes blancs, F. 90°-91° ; le produit obtenu par Hell et Sadomsky, qui fondait à 85°, était probablement impur. *L'acide 2 : 3-oléique*, $CH^3.(CH^2)^{14}.CH : CH.COOH$, forme des aig. blanches, F. 59° ; sol. dans l'éther, le chlf. et l'éther de pétrole, peu sol. dans l'alcool à froid. Il donne par fusion avec KOH un mélange de palmitate et acétate de potassium. L'aut. en a analysé les *sels de sodium*, $C^{18}H^{33}O^2Na$; *de calcium*, $(C^{18}H^{33}O^2)^2Ca + H^2O$; de baryum, $(C^{18}H^{33}O^2)^2Ba$; *d'argent* $C^{18}H^{33}O^2$ Ag.
En faisant passer un courant d'HCl gazeux dans une sol. alcoolique d'ac. 2 : 3-oléique, on obtient *l'éther éthylique de l'ac. 2 : 3-oléique*, $CH^3.(CH^2)^{14}.CH : CH.COOC^2H^5$, qui fond à 15° et bout inaltéré au-dessus de 360° ; insol. dans l'eau. En chauffant l'ac. 2 : 3-oléique avec PCl^5 et traitant le chlorure acide obtenu avec l'ammoniaque, on obtient *l'amide 2 : 3-oléique*, $CH^3.(CH^2)^{14}.CH : CH.CO.AzH^2$, qui crist. de l'alcool en prismes F. 107°-108°. Par l'action d'une mol. de brome en sol. dans chlf. ou dans l'eau, on obtient l'*acide 2 : 3-bibromostéarique*, F. 72°. — *G.*, 1904, 34, [11], 77-85 ; 25/7 : [28/3]. Turin, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Ponzio, *Sur l'acide isoérucique*. Par l'action de KOH alcool. sur le bibromure de l'ac. isoérucique, on obtient l'ac. béhénolique, $CH^3(CH^2)^7.C : C(CH^2)^{11}.CO^2H$. Par oxydation avec l'ac. nitrique, l'ac. isoérucique se décompose en ac. nonylique $C^9H^{18}O^2$ et en ac. brassylique $C^{13}H^{24}O^4$. L'aut. conclut que dans l'ac. isoérucique la double liaison est entre le treizième et le quatorzième atome de carbone, c'est-à-dire dans la même position que dans l'ac. érucique. — *G.*, 1904, 34, [11], 50-55 ; 25/7 : [14/3]. Turin, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

H. Kiliani et **J. Schweissinger**, *Sur l'acide digitogénique et sur ses produits de dédoublement*. Travail fait en partie avec la collaboration de Windaus. — *B.*, 1904, 37, 1215-1221 ; [7/3]. Medizin. Abt. d. Univ. Lab. Freiburg i-B. (*G. Laloue.*)

A. Scott, *Décomposition des oxalates par la chaleur*. La décomposition par la chaleur de l'oxalate de calcium donne toujours un peu de CO^2 et de carbone. Quant aux oxalates de Na, Ba et Mg, leur décomposition se fait suivant les équations ; $7Na^2C^2O^4 = 7Na^2CO^3 + 3CO + 2CO^2 + 2C$; $8BaC^2O^4 = 8BaCO^3 + 6CO + CO^2 + C$; $MgC^2O^4 = MgO + CO + CO^2$. — *Proc.*, 1904, 20, 156-157 ; 30/6. (*Salles.*)

H. Kiliani et **F. Kohler**, *Action de l'hydrate de chaux sur le l-arabinose*. Les aut. donnent d'abord un mode de préparation simple du l-arabinose, puis ils indiquent les résultats (encore incomplets) de leurs recherches sur l'action de l'hydrate de chaux. Ils n'ont pu isoler aucun produit de réaction cristall., soit en laissant le mélange pendant des mois sur SO^4H^2, soit en essayant de purifier par dialyse, etc... Les aut. attribuèrent cet échec à la présence de certaines quantités de produits de décomposition réducteurs instables de l'arabinose et ils essayèrent de les isoler en évitant toute élévation de temp. Pour cela ils soumirent les sels neutres de Ca à une pption fractionnée par l'alcool, de façon à pouvoir analyser directement les diverses fractions brutes et se faire une idée approchante de leur composition, idée qui leur permettrait peut-être de donner une nouvelle direction à leurs recherches. Ils ont de la sorte isolé 4 fractions dont l'une possédait approximativement la composit. $(C^5H^9O^5)^2Ca$ et les 3 autres la composit. $(C^6H^{10}O^6)^2Ca$. De ces résultats on peut conclure que pour la plus grande partie des prod. de décomposit. le rapport C à O est comme 1 à 1, ainsi que cela a lieu pour les ac. sacchariniques. — *B.*, 1904, 37, 1210-1215 ; [7/3]. Med. Abt. d. Univ. Lab. Freiburg i. B. (*G. Laloue.*)

Edm. Knecht, *Sur un nitrate labile de cellulose*. Par l'act. de l'ac. nitrique (D = 1,415) sur la cellulose, l'aut. est parvenu à isoler un corps de comp. constante $C^6H^{10}O^5.HAzO^3$; c'est un nitrate labile, décomposable par l'eau en ac. nitrique et en un hydrate de cellulose analogue à celui que Mercer a obt. dans la mercerisation du coton. — *B.*, 1904, 37, n°3, 549-52 ; 20/2 : [1/2]. Manchester, Municipal School of Technology. (*L.*)

L. Langstein, *Les hydrates de carbone de la sérum-globuline* (II). L'aut. considère comme très probable que le sucre de la globuline du sang n'est lié à l'albumine que d'une façon très lâche, comme l'eau de crist. dans les sels, et qu'il joue le rôle d'un sucre de transport. — *M.*, 1904, 25, n°5, 453-63 ; Mai. (*L.*)

P. Gnehm, *Sur quelques amido et amido-oxy-diphényl-amines*. Par condens. de la diméthyl-p-phénylène-diamine avec l'hydroquinone ou par réduction du bleu phénolique, on obt. la diméthyl-

p-amido-p-oxydiphénylamine, F. 161°. Par l'action de S et du sulfure de Na sur ce corps, on obt. une mat. col. sulfurée bleue. En faisant agir le p-amido-phénol sur l'o-toluidine en présence d'un oxydant à fr., il se forme la p-amidotolyl-p-oxydiphénylamine, F. 159-160°.

D'autre part, l'aut. a préparé la diméthyl-p-diamido-diphénylamine, F. 116°, par oxydation d'un mélange de diméthyl-p-phénylènediamine et d'aniline et réduct. de l'indamine formée, ou par condens. du p-amidophénol avec la diméthyl-p-phénylènediamine. Cette base, ainsi que d'autres analogues, peuvent égal. servir à la prépar. de mat. col. — *J. pr.*, 1904, [2], 69, n° 4, 161-75, et n°s 5-6, 223-44; 26/2 et 17/3. Zurich, Techn. Chem. Lab. des Eidg. Polytechnikums. (*L.*)

R. Ofner, *Observations sur l'αα-benzylphényl-hydrazine*. L'aut. montre que, dans la benzylphénylhydrazine du commerce, il se trouve toujours une impureté, qui a jusqu'ici passé inaperçue et qui a donné lieu à de nombreuses erreurs, par exemple dans l'étude de l'act. de la benzylphénylhydrazine sur l'urée. Cette impureté, qui n'est autre que la benzylidènebenzylphénylhydrazone, se sépare, en sol. ac. de la base, comme subst. brune, huileuse, en sol. alcool. comme crist. incol., F. 110-111°. Quelques préparations commerciales, dites chimiquem. pures, de benzylphénylhydrazine cont. de 10 à 20 °/₀ de cette impureté. L'hydrazone se forme très facil., surtout par décomp. de la base libre; toutes les vieilles prépar. en contiennent donc. — *M.*, 1904, 25, n° 6, 593-602; Juin. Prague, Chem. Lab. der k. k. deutsch. Univ. (*L.*)

K. Auwers, *Sur les transpositions moléculaires des combinaisons amido-oxy-acylées*. — *A.*, 1904, 332, n°s 1-2, 159-213; 31/3. Greifswald, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

K. Auwers, *Sur le dédoublement des éthers phénoliques par les bases organiques*. L'aut. avait constaté que l'acétate du bromure de dibromo-o-oxybenzyle, traité par la pipéridine, perd non seulement son brome, mais le reste acétyle. Il a reconnu que cette réaction est générale pour toutes les bases : la diméthylamine et la pipérazine se prêtent aussi très bien à cette saponification. — *A.*, 1904, 332, n° 1, 214-26; 31/3. Greifswald, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

F.-D. Chattaway, *Chlorures nitrés contenant deux atomes d'halogène liés à l'azote*. Kastle, Keiser et Bradley ont obtenu des composés de formule RSO^2AzCl^2 en partant des sulfonamides. L'aut. a obtenu un certain nombre de ces corps en dissolvant les sulfonamides dans une sol. de chlorure de chaux et en ajoutant de l'ac. acétique. — *Proc.*, 1904, 20, 167-168; 30/6. (*Salles.*)

J. Herzig et **J. Pollak**. *Sur les éthers isomères du pyrogallol* (II). Les aut. décrivent l'éther monométhylique de l'ac. pyrogallocarbonique $C^6H^2.COOH(1).OH(2).OH(3).OCH^3(4)$, qui, par perte de CO^2, fournit l'éther 1-monométhylique du pyrogallol sous forme d'un liquide se prenant par refroid. et caractérisé par son dér. diacétylé, F. 91-93°. De l'éther diméthylique de l'ac. pyrogallocarbonique, $C^6H^2.COOH(1).OH(2).OCH^3(3).OCH^3(4)$, préparé par alkylation, on obt., par élimination de CO^2, l'éther 1 : 2-diméthylique du pyrogallol, jusqu'alors inconnu, Eb. 233-235°; il se distingue très nettement du diéther d'Hofmann. Le nouveau diéther est très résistant aux oxydants et ne fournit pas la réaction de la cérulignone, tandis que le monoéther paraît très oxydable. — *M.*, 1904, 25, n° 6, 501-19; Juin. I Chem. Lab. der k. k. Univ., Vienne. (*L.*)

J. Herzig et **R. Tscherne**, *La gallo et la résoflavine*. Les aut. ont prép. de la galloflavine une sér. de dér. dont les analyses concordent mieux avec la form. $C^{13}H^8O^{10}$ pour la base qu'avec la form. $C^{13}H^6O^9$ de Bohn et Graebe. Ils ont égal. étudié les mat. col. préparées d'après le D. R. P. 85.390 par l'action du persulfate sur les oxy-acides aromatiques. Elles présentent des réact. très analogues à celles de la galloflavine. — *M.*, 1904, 25, n° 6, 603-10; Juin. Vienne, I Chem. Lab. der k. k. Univ. (*L.*)

A. Guyot et **A. Haller**, *Sur le produit de la combinaison de l'aldéhyde ortho-nitrobenzoïque avec le phénol en présence d'acide chlorhydrique*. En cherchant à condenser, en présence HCl, de l'aldéhyde o-nitrobenzoïque avec $C^6H^5.OH$, on a eu une réact. autre que celle que l'on attendait (les aut. se proposaient de préparer la benzaurine-o-nitrée). On dissout à 50° 5gr. d'aldéhyde o-nitrobenzoïque dans 4gr. de phénol et 25cc. d'ac. acét., puis l'on ajoute 5cc. d'HCl conc. et chauffe au b.-m. Il se forme des cristaux jaunes de $C^{13}H^8AzO^2Cl$, sol. dans KOH ou NaOH, l'alcool. La solut. alcoolique, additionnée d'une goutte d'alcali, devient fluorescente. La même liqueur donne avec une goutte de AzH^3 et une solut. alcoolique de $AgAzO^3$ un ppté rouge, abondant, caractéristique. Les aut. ont préparé les éthers méthylique, benzylique, benzoïque; le corps renferme une fonction phénolique. Leur communication a été déposée sous pli cacheté en 1901; une publication de M. Siebert, en 1903, les a obligés à donner leurs résultats pour affirmer leur priorité. Ce dernier pense avoir à faire à un dérivé de l'anthranile, les aut. penchent vers une acridone. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 530-533; 5/5. (*A. Granger.*)

Paul Cohn et **Alb. Blau**, *Sur les benzaldéhydes substitués*. Les aut., partant du 2-chloro-5-nitrobenzaldéhyde, prép. quelques comb. benzylidéniques de cet aldéhyde avec les bases aromat. primaires. Par action de la diméthylamine sur l'ald., on arrive au dér. nitré de l'o-diméthylaminobenzaldéhyde. Cette comb. même s'obt. par act. du sulfate de diméthyle sur l'o-aminobenzaldéhyde. — *M.*, 1904, 25, n° 4, 365-74; Avril. Vienne, Chem. Lab. des k. k. Technol. Gewerbemuseums. (*L.*)

C. Bülow et **B. Koch**, *Sur la préparation et les propriétés de la phtalylbenzoylacétone*. Les aut., en faisant réagir le chlorure de phtalyle sur la sodiobenzoylacétone, ont obt. la phtalylbenzoylacétone $C^6H^4\langle {CO \atop CO} \rangle O$ ═ $C.CO.CH^3$ | $CO.C^6H^5$, F. 175°. L'eau la dédouble facil. en ac. phtalique et benzoyl-

acétone, l'ammoniaque en excès en diamide phtalique et benzoylacétonamine. La réduct. de la phtalylbenzoylacétone peut cond. soit à la phtalidylbenzoylacétone, de form. $C^6H^4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>O$ $\begin{matrix}—\ CH.CO.CH^3\\ |\\ CO.C^6H^5\end{matrix}$ F. 119°, soit à l'ac. benzoylacétonebenzyl-o-carbonique, $C^6H^4<\begin{matrix}CH^2—\ CH.CO.CH^3\\ \quad\quad |\\ CO^2H\quad CO.C^6H^5\end{matrix}$, F. 136°. Ces deux comp., traités par l'hydrazine ou l'hydroxylamine, donnent des pyrazols ou des isoxazols. — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 577-88; 20/2 : [6/2]. Tübingen, Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

F. Henrich et **A. Wirth**, *La stéréoisomérie des oximes de la dypnone (diphényl-1-méthylpropénone-3)*. Par chauffage de l'acétophénone avec l'aniline à 250-260°, les aut. ont obt. un prod. $C^{22}H^{19}Az$, qu'ils supposèrent être un dér. de la dypnone. Or l'étude de l'act. de l'hydroxylamine sur la dypnone leur montra qu'en sol. faibl. acide il se forme une oxime F. 134°, tandis qu'en sol. alcaline on obt. une subst. isonitrosée isomère F. 78°. Cette dernière se montra identique avec celle déjà connue et fondant, d'après Delacre, à 65°.

L'isomérie des deux oximes s'explique, d'après les aut., par la théorie de Hantzsch-Werner et leur constitution est la suivante :

$$C^6H^5.C(CH^3):CH.\underset{\underset{AzOH}{\|}}{C}.C^6H^5 \qquad\qquad C^6H^5.C(CH^3):CH.\underset{\underset{HOAz}{\|}}{C}.C^6H^5$$

— *M.*, **1904**, **25**, n° 5, 423-42; Mai. Erlangen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

Th. Posner, *Contribution à la connaissance des disulfones* (XIII). *Les dérivés sulfurés des cétones non saturées*. L'aut. a observé que, tandis que la benzalacétone $C^6H^5.CH:CH.CO.CH^3$ réagit avec tous les mercaptans par son groupe cétonique, la dypnone $C^6H^5.C(CH^3):CH.CO.C^6H^5$ et la benzalacétophénone $C^6H^5.CH:CH.CO.C^6H^5$ ne réagissent qu'avec l'éthylmercaptan très énergique, et la benzaldésoxybenzoïne $C^6H^5.CH:C(C^6H^5).CO.C^6H^5$ ne réagit plus du tout avec ces corps. L'accumulation des restes alkyle et surtout phényle empêche le groupe cétonique de réagir. La double liaison influe aussi sur le groupe cétonique en l'empêchant de réagir quand elle est près de lui.

Enfin, l'aut. suppose que l'add. d'un mercaptan au groupe C : C.CO se fait d'après la théorie de Thiele, avec form. d'abord de C(SX).C : C(OH), qui se transpose ensuite en C(SX).CH.CO. — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 502-10; 20/3 : [26/1]. Greifswald, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

H. Meyer, *Contribution à l'étude de l'acide o-benzoylbenzoïque*. L'aut. montre que le second éther méthylique de cet acide, qu'on avait jusqu'ici essayé en vain de préparer, s'obt. facil. par deux méthodes (act. de l'alcool méthyl. sur le chlorure de l'ac.) ; ce dérivé, obt. en cristaux fondant à 80-81°, est très stable. — *M.*, **1904**, **25**, n° 5, 475-86 ; Mai. Prague, Chem. Lab. der k. k. deutschen Univ. (*L.*)

H. Meyer, *Sur les éthers isomères des acides o-aldéhydiques*. L'aut. décrit la prépar. de l'éther méthylique vrai de l'ac. mucobromique et des éthers méthylique et éthylique vrais de l'ac. phtalaldéhydique au moyen des chlorures d'ac. obt. par l'action du chlorure de thionyle. — *M.*, **1904**, **25**, n° 5, 491-99 ; Mai. Prague, Chem. Lab. der k. k. deutsch. Univ. (*L.*)

H. Meyer, *Sur l'acide diéthylanthranilique*. D'après les rech. de l'aut., l'ac. diéthylanthranilique (et le dér. diméthylé analogue) doit être consid. comme une pseudobétaïne. Cette substance, F. 120-121°, est neutre aux alcalis, fournit un periodure, est indifférente vis-à-vis de l'anhydride acétique, et donne avec les ac. minéraux des sels qui ne peuvent être décomp. que par $2^{mol.}$ d'AgO. — *M.*, **1904**, **25**, n° 5, 487-90 ; Mai. Prague, Chem. Lab. der deutsch. Univ. (*L.*)

Arthur Glogau, *Sur la constitution de l'éther méthylique acide de l'acide phtalonique*. L'éther méthylique acide, F. 79-81°, obt. par éthérification de l'ac. phtalonique est transf. par AzH^3 en acide imidophtalonamique, F. 191-193°, et celui-ci donne de l'ac. phtalique par traitement à l'hypobromite de K. D'autre part, l'éther méthylique acide donne avec la phénylhydrazine l'ac. phénylphtalazonecarbonique. Il en résulte pour l'éther méthylique acide de l'ac. phtalonique la constitution $C^6H^4(COOH)(CO.COOCH^3)$. — *M.*, **1904**, **25**, n° 4, 391-96 ; Avril. Vienne, I chem. Lab. der Univ. (*L.*)

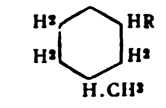
A.-W. Crossley, *Δ-1:3-Dihydrobenzène*. — *Proc.*, **1904**, **20**, 160 ; 30/6.

V. Markovnikof, *Sur l'heptanaphtène et quelques-uns de ses dérivés*. L'aut. passe d'abord en revue la plupart des procédés employés pour préparer l'heptanaphtène et montre que presque toujours on a un produit impur. — Un bon moyen de prépar. consiste à décomposer par le couple Zn-Cu ou Zn-Pt l'iodure du β-méthylcyclohexanol ; pour enlever le naphtylène, il faut traiter le carbure par MnO^4K, puis par le mélange de SO^4H^2 et AzO^3H. L'heptanaphtène ainsi obtenu a les const. : Eb. 100°,3 sous $754^{mm.}$; $D_0^0 = 0,7862$; $D_0^{20} = 0,7697$. — La réduction du bromure par Zn et l'alcool donne aussi un heptanaphtène pur : Eb. 100°,2 sous $751^{mm.}$; $D_0^0 = 0,7859$; $D_0^{20} = 0,7697$. — Les principales réact. de l'heptanaphtène sont les suivantes : Br sec en présence de $AlBr^3$ convertit le carbure en pentabromotoluène. — AzO^3H fumant, de dens. 1,535, réagit par agitation dès la tempér. ord. ; les produits sont CO^2, de l'ac. acétique et autres acides gras, des acides bibasiques. — AzO^3H faible agit comme oxydant et comme nitrant ; parmi les produits on a trouvé les ac. oxalique, succinique et glutarique. — Le mél. de AzO^3H et SO^4H^2 n'attaque l'heptanaphtène que vers 100°, en tubes scellés.

I n'agit sur C^7H^{14} qu'au delà de 170° ; la réact. $C^7H^{14} + 6I = C^7H^8 + 6HI$ n'est complète qu'après un temps très long. Br commence à réagir vers 100° à la lumière solaire directe.

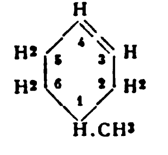
Il est difficile d'obtenir l'heptanaphtène du naphte à l'état de pureté ; cependant, en fractionnant la portion du naphte d'Apchéron qui passe à 100-102°, on a pu l'avoir presque pur.

Le β-méthylcyclohexanol, traité par les acides halohydriques, fournit des dérivés monohalogénés; il y a deux isomères, l'un stable. l'autre se décomposant en partie par la distillation. Ces dérivés possèdent la formule :



Ils existent sous deux formes stéréo-isomères. — Ж., 1903, 35, 1023-1049. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

V. Markovnikof et **E. Prjevalsky**, *Etude de la structure des heptanaphtylènes et de quelques-uns de leurs dérivés*. La matière première employée est le β-méthylcyclohexanol, obtenu par réduct. de la méthylcyclohexanone provenant de la pulégone. Les dérivés halogénés s'obtiennent par action des ac. halohydriques sur l'alcool. — De l'étude de ces dérivés, des résultats de l'oxydation des naphtylènes, et de l'action de SO^4H^2 sur ces corps, il résulte : 1° L'heptanaphtylène préparé au moyen de l'éther xanthogénique ou de l'éther phtalique de l'alcool β a la structure :



ceux qu'on obtient des dérivés halogénés ou de l'éther oxalique sont des mélanges des naphtylènes 3:4 et 2:3. 2° La formation des naphtylènes 3:4 et 2:3 démontre que l'action des hydracides sur l'alcool β forme surtout des dérivés halogénés β, dont les deux modifications inégalement stables s'expliquent par la stéréo-isomérie. Il se forme aussi des dérivés α provenant de la décomp. du dérivé β et recombinaison avec les éléments de l'ac. halohydrique dans l'ordre inverse. 3° Le naphtylène 2:3 pourrait provenir de la décomp. du dérivé β par les alcalis, mais il est probable qu'il résulte de la présence du dérivé α dans le produit brut. 4° Dans les comp. β, la séparation se fait principalement du côté opposé au C qui se trouve directement sous l'influence du CH^3, puisque le naphtylène 3:4 se forme parfois seul, et toujours en quant. prédominante. Au contraire, l'union se fait de telle sorte que l'élément électronégatif se fixe au C le plus rapproché de la chaîne latérale.

Le naphtylène provenant du bromure, oxydé par AzO^3H, fournit de l'ac. β-méthyladipique mélangé d'une proportion moindre d'ac. α-méthyladipique ; c'est le naphtylène 3:4 mélangé de naphtylène 2:3. — Le naphtylène de l'éther xanthogénique, oxydé par MnO^4K ou AzO^3H, donne l'ac. β-méthyladipique ; c'est l'isomère 3:4. — SO^4H^2 s'unit lentement par agitation au naphtylène 3:4 ; le p. rot. du carbure non combiné diminue par suite de polymérisation ; le produit fournit du β-méthylcyclohexanol. Le naphtylène provenant du bromure, dans les mêmes conditions, fournit un mélange de β et d'α-méthylcyclohexanol.

Par agitation prolongée de l'heptanaphtylène avec un excès de SO^4H^2 mélangé de la moitié de son vol. d'eau, on a obtenu des produits de polymérisation. On a isolé le *diheptanaphtylène* $C^{14}H^{24}$, liq. incolore, assez épais ; Eb. 257-259° ; $D_0^0 = 0{,}9128$; $D_0^{20} = 0{,}9119$; $[\alpha]_D = +0{,}28$ pour une long. de 5cm. ; décolore Br, mais non MnO^4K. — Il se forme aussi un trinaphtylène $C^{21}H^{36}$, bouillant au delà de 300°. — Ж., 1903, 35, 1049-1072. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

V. Markovnikof, *Sur les heptanaphtylènes ou méthylcyclohexènes*. Des quatre heptanaphtylènes possibles, il paraît n'en exister que trois : les naphtylènes 1:2, 2:3 et 3:4 ; du moins tous les produits de ce genre actuellement connus paraissent être des mélanges de ces trois isomères. — L'aut. passe en revue les divers procédés employés pour la préparation de ces carbures ; dans la plupart des cas on n'obtient que des mélanges ; il indique les procédés qui lui ont donné des produits aussi purs que possible.

Le naphtylène 3:4 s'obtient le plus pur au moyen des éthers xanthogénique ou phtalique du β-méthylcyclohexanol, et aussi en traitant l'iodure de cet alcool par KOH en poudre ou alcoolique. Liquide mobile, transparent, odeur d'acétylène ; Eb. 101°,9 sous 753mm. et 103° sous 760mm. ; $D_0^0 = 0{,}8207$; $D_0^{20} = 0{,}7896$; $[\alpha]_D = +110°$. L'oxydation le convertit en ac. β-méthyladipique ; s'unit aux hydracides et à SO^4H^2, donnant des éthers de l'alcool β ; SO^4H^2 conc. le polymérise ; il se dissout lentement dans le mélange de SO^4H^2 et AzO^3H. Si on ajoute deux gouttes de ce carbure à 5cc. d'alcool et qu'on verse lentement 5cc. de SO^4H^2 conc., on obtient une coloration jaune faible, avec reflet rougeâtre. — Le dibromure $C^7H^{12}Br^2$ s'obtient par le mélange des sol. acétiques de Br et de naphtylène. Liq. incolore, odeur de camphre, Eb. 130° sous 40mm. ; $D_{15}^{15} = 1{,}650$; $D_{15}^{20} = 1{,}648$; $[\alpha]_D$ 20° $= +9°0'36''$. — Le nitrosochlorure $C^7H^{12}ClAzO$ s'obtient en ajoutant AzO^2Na au mélange de carbure et de HCl ; liquide plus dense que l'eau, ne se solidifie pas à —82° ; odeur vive, couleur bleu verdâtre.

Le naphtylène 3:4 existe sous une forme inactive obtenue par action de l'acétate d'Ag sur l'iodure $C^7H^{12}I^2$, préparé au moyen du chlorure provenant de la chloruration directe de l'heptanaphtène du naphte. Eb. 103°,5 sous 767mm. ; $D_0^0 = 0{,}8172$; $D_0^{20} = 0{,}7999$.

Le naphtylène 2:3 n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté.

Le naphtylène 1:2 se prépare par éb. du chlorure tertiaire avec KOH en poudre ou du chlorhydrate de l'aminoheptanaphtène tertiaire avec AzO^2K. Malgré des distill. répétées sur BaO anhydre, sur Na mét., on n'a pu obtenir de point d'éb. const. 106-108° sous 750mm. ; 108-110° sous 760mm. ; $D_0^0 = 0{,}81658$; $D_0^{20} = 0{,}80054$; inactif. S'oxyde plus rapidement à l'air que son isomère. Une réact. caractéristique est celle-ci : à 10cc. d'alcool on ajoute une goutte de carbure, puis on verse avec précaution SO^4H^2 conc., au contact des deux couches apparaît une coloration jaune vif, passant bientôt à l'orangé et au fond de l'alcool une coloration bleue qui s'étend peu à peu jusqu'en haut ; par agitation, tout le liquide prend une coloration verte avec reflet bleuâtre. — AzO^3H de dens. 1,45 l'oxyde

énergiquement, mais il ne se forme pas d'ac. α-adipique. — Ж., **1904**, **36**, 39-62. Moscou. Université. (*Corvisy.*)

I.-A. Iavelof, *Action du cyanure d'ammonium sur les cétones* $C^nH^{2n-7}.CO.C^nH^{2n+1}$. La réact. se fait en chauffant la cétone avec AzH^4CAz; le produit est un aminonitrile qu'on sépare à l'état de chlorhydrate. P. ex. dans l'action de AzH^4CAz sur l'acétophénone, on a obtenu le chlorhydrate du nitrile de l'ac. α-aminohydratropique $(C^6H^5)(CH^3)>C(CAz)AzH^2.HCl$. Par HCl fumant, à la tempér. ord., cet aminonitrile est transformé en amide de l'ac. α-aminohydratropique. — Les chlorhydrates des aminonitriles sont sol. dans l'eau et l'alcool; ils sont insol. dans l'éther. Par crist. dans l'eau ou l'alcool, ces chlorhydrates se décomposent, excepté ceux des aminonitriles obtenus de l'éthylphénylcétone et de la benzylacétone. — Les acides aminés obtenus des aminonitriles sont pour la plupart insol. dans l'eau. — L'action de Na mét. sur une sol. alcoolique bouillante du nitrile de l'ac. α-aminohydratopique a donné de l'α-phényléthylamine $C^6H^5.CH(CH^3)AzH^2$, ce qui montre, que dans la réduct. des aminonitriles, le groupe CAz s'élimine et ne se transforme pas en CH^2AzH^2 comme dans la réduct. des nitriles. — Ж., **1904**, **36**, 27. (*Corvisy.*)

V.-V. Wickmann, *Action du cyanure d'ammonium sur les cétones* $C^nH^{2n-7}.CO.C^nH^{2n-7}$. Les cétones $C^nH.CO^{2n-7}.C^nH^{2n-7}$, différant en cela des cétones $C^nH^{2n-7}.CO.C^nH^{2n+1}$, ne réagissent avec AzH^4CAz ni à la tempér. ord., ni à tempér. élevée. L'union directe de CO avec deux rad. aromatiques empêche la réact. de AzH^4CAz; d'ailleurs lorsqu'un seul rad. aromat. est uni à CO, la stabilité des chlorhydrates d'aminonitriles est moindre que lorsque CO est uni à deux rad. gras. — Ж., **1904**, **36**, 28. (*Corvisy.*)

G. Oddo, *Pour l'histoire de la constitution du camphre.* L'aut. réclame la priorité des principes fondamentaux sur lesquels se fondait sa formule de constitution du camphre (1891). — *G.*, **1904**, **34**, [II], 31-35; 25/7: [2/3]. Cagliari, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Oddo, *Synthèses organo-métalliques dans le groupe du camphre.* D'après Malmgren, on obtient, par l'action d'un at. de Mg. sur 2 mol. de bromocamphre en sol. dans le toluène, un bon rendement en dicamphoquinone. Au contraire, l'aut. a obtenu dans les mêmes conditions seulement 3,64 % d'un mélange de dicamphre et de dicamphoquinone. On peut obtenir un rendement de 37 % en employant un at. de Mg. pour une mol. de bromocamphre et chauffant pendant 24h. avec réfrigérant à reflux. La réaction est d'abord très violente.

L'aut. a essayé d'obtenir la dicamphoquinone par l'action de la camphoquinone sur le sodiocamphre. Il a obtenu deux substances, dont l'une crist. en écailles jaunes, F. 132-133°, l'autre en prismes blancs, F. 136-137°. L'aut. poursuivra l'étude de ces nouvelles substances. Par l'action de l'eau sur le produit de la réaction de la sodioamide sur le camphre, l'aut. a obtenu une substance jaune, F. 156°, et d'autres substances qu'il n'a pas encore étudiées.

L'aut. annonce enfin des expériences de condensation de la camphoquinone avec d'autres dérivés sodés, et des recherches sur l'action de la sodioamide sur la menthone. — *G.*, **1904**, **34**, [II], 46-50; 25/7. Cagliari, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

J. Kondakow et **V. Skworzow**, *Nouvelles considérations sur les dérivés thuyyliques.* — *J. pr.*, **1904**, [2], 69, n° 4, 176-86; 26/2. (*L.*)

M. Fortner, *Sur le 2-benzoylfluorène et le rétène.* Le 2-aminofluorène est transf. par la réact. de Sandmeyer en cyanofluorène, F. 88°, qui donne par sapon. l'ac. fluorène-méthylique-2. Le chlorure de ce dernier se condense avec le benzène et $AlCl^3$ pour donner le 2-benzoylfluorène, F. 126°, qui a été identifié avec le corps obt. par condens. du fluorène et du chlorure de benzoyle en présence d'$AlCl^3$.

L'ac. fluorène-méthylique-2 est oxydé, d'autre part, en ac. fluorénone-méthylique-2, qui est identique à l'ac. fluorénonemonocarbonique obt. par la distill. du sel d'Ag. de l'ac. fluorénonedicarbonique provenant du rétène. — *M.*, **1904**, **25**, n° 5, 443-52; Mai. Prague, Chem. Lab. der k. k. deutsch. Univ. (*L.*)

A. Schreier et **F. Wenzel**, *Sur la facilité de réaction des phloroglucines substituées pour la formation de la fluorone.* Se basant sur le fait que la diméthylphloroglucine réagit facil. avec l'ald. salicylique pour former une fluorone, les aut. examinent, dans les mêmes conditions, l'ac. méthylphloroglucinecarbonique et la monobromométhylphloroglucine afin de voir si cette facilité de réaction dépend de la présence de deux substituants dans la mol. de phloroglucine. Ils trouvent que la nature de ces substituants a aussi une grande influence sur la réaction. — *M.*, **1904**, **25**, n° 3, 311-18; Mars. Vienne, I Chem. Lab. der k. k. Univ. (*L.*)

J. Liebschütz et **F. Wenzel**, *La 5:7-diméthyl-8-oxyfluorone.* Les aut. ont condensé les deux éthers monométhyliques isomères de la diméthylphoroglucine avec l'ald. salicylique en présence de HCl et n'ont pu obtenir un dér. de la fluorone qu'avec celui qui contient un hydroxyle libre en para par rapport à l'H non substitué du benzène. Par réduction, ils ont préparé un leuco-dérivé incolore de la fluorone, avec 2 hydroxyles. Le brome agit sur la fluorone d'abord comme substituant en formant un prod. monobromé; puis une mol. de Br^2 est additionnée et l'on obt. un prod. qui en présence d'alcool échange facil. un Br contre un alkoxyle en donnant un éther du dibromoxanthydrol. — *M.*, **1904**, **25**, n° 3, 319-331; Mars. I. Chem. Lab. der k. k. Univ., Vienne. (*L.*)

A.-G. Perkin, *Matière colorante des fleurs de Butea frondosa.* Hummel et Perkin (*Proc.*

1903, 19, 134) croyaient que la *butéine* existait sous deux formes, l'une incolore, l'autre jaune; ce sont en réalité deux substances différentes. Le corps incolore est la *butine*, $C^{15}H^{12}O^5$, crist. dans l'alcool en aig. jaunes avec 1/2 H^2O, F. 224-226°. La *butéine*, $C^{15}H^{12}O^5$, s'obtient en aig. orangées crist. dans

(I) (II)

l'alcool dilué avec $1 H^2O$; elle a la constitution d'une tétrahydroxybenzylidèneacétophénone (I). Quant à la *butine*, elle a très probablement la formule de constitution (II). — *Proc.*, **1904**, **20**, 169-170; 30/6. (*Ed. Salles.*)

A.-G. Perkin, *Cyanomaclurine*. La cyanomaclurine, qui existe dans l'écorce de l'*Artocarpus integrifoliæ*, est une catéchine où le noyau catéchol est remplacé par un résorcinol. — *Proc.*, **1904**, **20**, 170-171 ; 30/6. (*Ed. Salles.*)

A.-G. Perkin, *Note sur les catéchines*, La catéchine provenant de l'*Acacia catechu* donne un dérivé acétylé $C^{15}H^9O^6(C^2H^3O)^5$, formant des aig. incol., F. 158-160°, et un éther tétraméthylique $C^{15}H^{10}O^2(OCH^3)^4$, F. 152-153°; pour cette catéchine, l'auteur propose le nom *d'acacatéchine*. — *Proc.*, **1904**, **20**, 171-172 ; 30/6. (*Ed. Salles.*)

F. von Hemmelmayr, *Sur l'ononine* (III). L'aut. a constaté que l'ononétine ne renf. aucun groupe carboxyle, mais doit ses propr. ac. à des groupes hydroxyle. Comme les analyses des subst. dérivées de l'ononine concordent avec 2 formules $C^{25}H^{26}O^{11}$ et $C^{29}H^{32}O^{13}$, le poids mol. de l'ononétine en sol. éthérée a été déterminé ; il vérifie la première de ces form. La sol. de la formononétine dans KOH à froid n'en change pas les propriétés, car la formononétine repptée de cette sol est identique au prod. original. L'oxydat. de la formononétine par le caméléon en sol. alcaline fournit de l'ac. anisique, à côté de faibles quant. d'autres subst. contenant le radical de cet ac. L'ac. nitrique donne de son côté un trinitrodioxybenzène.

L'act. de Br sur la formononétine dans diverses cond. fournit un mél. de prod. de substitution. L'ononétine traitée par Br en sol. chlfmique en absorbe un peu plus de 4 at. ; par cristallisation, une partie du Br se sépare et les prod. obt. contiennent un peu plus de 2 at. de Br. — *M.*, **1904**, **25**, n° 6, 555-82 ; Juin. Graz, Chem. Lab. der Landesoberrealschule. (*L.*)

M. von Schmidt, *Contribution à l'étude de la substance du liège*. I. *L'acide phellonique*. L'aut. a constaté que l'*ac. phellonique*, découvert dans le liège par Kügler, est un oxyacide monobasique saturé, de form. $C^{22}H^{42}O^3$. Avec l'anhydride acétique, il forme l'ac. monoacétophellonique; avec I, l'ac. iodophellonique $C^{22}H^{41}IO^2$. Ce dernier, bouilli avec KOH, fournit le sel de l'ac. phellonique ; par chauffage avec l'alcool en présence de Zn + HCl, l'éther éthylique de l'ac. isophellonique isomère de l'ac. phellonique. Par fusion de l'ac. phellonique avec KOH, on obt. l'*ac. phellogénique* bibasique $C^{21}H^{40}O^4$; par chauffage avec les ac. nitrique et acétonique, l'ac. *isophellogénique* isomère.

L'aut. considère l'ac. phellonique comme une combin. cyclique sat. — *M.*, **1904**, **25**, n° 3, 277-301 ; Mars. Vienne, Chem. Lab. der k. k. Hochschule fur Bodenkultur. (*L.*)

M. von Schmidt, *Contribution à l'étude de la substance du liège*. II. *Sur le caractère de glycéride supposé de la substance du liège*. L'aut. montre que, dans le liège épuisé par les solvants, la glycérine n'existe pas ou en quantité trop faible pour pouvoir être comparée à la quant. des ac. gras présents. Le caractère de glycéride attribué par Kügler à la substance du liège n'existe donc pas. — *M.*, **1904**, **25**, n° 3, 302-10 ; Mars. Vienne, Chem. Lab. der k. k. Hochschule fur Bodenkultur. (*L.*)

R. Ditmar, *Sur un dédoublement de la molécule du colloïde du caoutchouc et sa transformation en un hydrocarbure cyclique* (I). L'aut. a étudié l'act. de l'ac. nitrique conc. sur plusieurs espèces de caoutchouc, en particulier le caoutchouc de Para brut. Il considère le corps amorphe jaune qui se prod. dans ces cond. comme un ac. dinitrodihydrocuminique ; il s'appuie pour cela sur les détermin. de poids mol., les analyses, les sels, l'éther méthylique, le dér. monoacétylé et la présence de groupes nitrés. La réact. de l'ac. nitrique sur le caoutchouc s'accompagnerait, pour lui, de la transf. d'un terpène aliphatique en un terpène aromatique. — *M.*, **1904**, **25**, n° 5, 464-71 ; Mai. (*L.*)

J. Angelico et **G. Velardi**, *Sur le nitroindol*. Mémoire paru aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 241-244. Voyez *Rép.*, **1904**, **4**, — *G.*, **1904**, **34**, [II], 57-66 ; 25/7 : [2/4]. Palerme. Lab. Chim. Pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

Carl Renz, *Sur l'indophtalone*. Par action de l'anhydride phtalique sur l'α-méthylindol, E. Fischer (*A.*, **242**, 381) a obtenu l'ac. cétonique $C^9H^8Az.CO.C^6H^4.CO^2H$; au contraire, avec le Az-méthylindol, il obtint le phtalylméthylindol incolore. L'aut., en condensant l'α-méthylindol soit avec le chlorure de phtalyle, soit avec seulement 1/2 mol. d'anhydride phtalique, obtint des mat. colorantes rouges désignées sous le nom d'*indophtalones* — On chauffe pendant qq. temps à 150-160° 2 mol. d'α-méthylindol, mis en solut. dans un peu de bzn. anhydre, avec 1 mol. de chlorure de phtalyle. On obt. ainsi, après éliminat. du bzn., du chlorhydrate d'indophtalone, $C^{26}H^{18}O^2Az^2.HCl$, sous forme d'une masse visqueuse d'un vert brillant qui, par épuisement à l'éth., se transforme en une poudre r. de F. 272-273° ; assez sol. sauf dans bzn. et dans éth. L'indophtalone libre constitue un

ppté r. brique de F. 212°, fac. sol. dans l'alc. et le chlf., moins sol. dans l'éth. et dans bzn. La poudre de Zn décolore la solut. r. de ce prod. dans l'ac. acétique. Le sel de K se présente en tabl. dorées brill. qui, écrasées, forment une poudre r. lumineuse, sol. dans H^2O et dans l'alc. En chauff. 2 mol. d'α-méthylindol avec 1 mol. d'anhydride phtalique en tube scellé à 150°, on obt. l'*ac. phtalique-α-méthylindolide*, $C^{17}H^{13}O^{2}Az$, se présentant en prismes de F. 200° et d'ailleurs décrit déjà par Fischer. En chauffant ce même mélange en ballon ouvert, on obtient un composé analogue à celui qui se trouve décrit au début du mémoire, obtenu avec le chlorure de phtalyle, et qui est peut-être l'*isoindophtalone*. — *B.*, **1904**, **37**, 1221-1225; [15/3]. Chem. Univ. Lab. Breslau. (*G. Laloue.*)

J. Houben, *Action des combinaisons organo-magnésiennes sur les lactones* (I). L'aut. a choisi comme lactone la coumarine (I). La réact. est très diff. suivant les comp. employés. Avec l'iod. de

O — CO — CH — CH (I)   O — $C(CH^3)^2$ — CH — CH (II)   OH — $CH:CH.C(OH)(C^6H^5)^2$ (III)

méthylmagnésium, la coumarine fournit le 2 : 2-diméthyl-1 : 2-chromène (II), Eb. 92-93° sous 11mm. Avec le bromure de phénylmagnésium, on obt. l'alcool diphényl-o-coumarique (III), F. 164-166°. Avec le chlorure de benzylmagnésium, il se prod. la benzyl-ortho-oxystyrylcétone, Eb. 217-219° $OH.C^6H^4.CH:CH.CO.CH^2(C^6H^5)$. — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 489-502; 20/2 : [21/1]. Aachen. Techn. Hochschule. (*L.*)

H. Bünzly et **H. Decker**, *Sur quelques combinaisons ammonium; synthèse d'une oxydihydrobase.* Les aut. ont soumis l'Az-méthylacridone à la réact. de Grignard et ont obt. facil. l'oxydihydrométhylphénylacridine, dont le picrate fond à 173°. — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 575-77; 20/2 : [4/2]. Genève, Lab. de l'Univ. (*L.*)

O. Fischer, *Sur les benzimidazols et les produits d'oxydation des ortho-diamines.* On obt. facil. les dialkyl-o-phénylènediamines sym. par dédoublement alcalin ou aqueux des benzimidazols 2 fois Az-alkylés. L'o-diméthylphénylènediamine donne par oxyd. avec $FeCl^3$ un prod. rouge, le chlorhydrate du chlorure d'Az-tétraméthyldiaminophénazonium. — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 552-58; 20/2, [3/2]. Erlangen, Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

R. Stollé, *Sur la transformation des dérivés hydraziniques en combinaisons hétérocycliques* (V). En chauffant la tétracétylhydrazine $(CH^3.CO)^2Az.Az(CH^3.CO)^2$, F. 85°, au-dessus de 300°, on obt. de l'anhydride acétique et du *diméthyl-furo-bb¹-diazol*, $CH^3.C\langle{}^{Az.Az}_{—O—}\rangle C.CH^3$, liquide, Eb. 178-179°. En chauffant la diacéthydrazine avec P^2S^5, on obt. le *diméthyl-thio-bb¹-diazol* corresp. Eb. 202-203°. Enfin, en chauffant à 250° la diacéthydrazine avec $ZnCl^2$ ammoniacal, il se forme le *diméthyl-pyrro-bb¹-diazol*, $CH^3.C\langle{}^{Az.Az}_{-AzH-}\rangle C.CH^3$, F. 141-142°. Avec la dibenzhydrazine, on obt. de même les dér. diphénylés corresp., F. 138°, F. 141-142° et F. 190° respect. — *J. pr.*, **1904**, [2], 69, n° 4, 145-60; 26/2. Heidelberg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

A.-E. Tschitschibabin, *Sur la condensation des α- et γ-benzylpyridines avec le formaldéhyde.* En chauffant l'α-benzylpyridine avec le formaldéhyde, on obt. principal. un prod. de condens. avec élimination d'eau, le phényl-1-α-pyridyl-1-éthylène (ou méthyléno-α-benzylpyridine) $(C^6H^5)(C^5H^4Az)C:CH^2$, Eb. 292-295°, et à côté un prod. sans séparation d'eau, le glycol $(C^6H^5)(C^5H^4Az)C(CH^2OH)^2$, ou diméthylolphényl-α-piridylméthane, F. 106-107°. Avec la γ-benzylpyridine, on obt. de même le phényl-γ-pyridyléthylène, Eb. 300-305°, le glycol, F. 194°, et en outre l'alcool $(C^6H^5)(C^5H^4Az).CH.CH^2OH$, ou monométhylolphényl-γ-pyridylméthane, F. 89-90°. — *J. pr.*, **1904**, [2], 69, n° 7, 310-20; 12/4. Moscou, Landwirthschaftl. Inst. (*L.*)

A.-E. Tschitschibabin, *Sur les α- et γ-phényl-pyridyl-carbinols.* Ces carbinols s'obtiennent par réduction à l'aide de Zn en poudre de la solut. alcaline des α- et γ-phényl-pyridyl-cétones que l'aut. a décrites dans un précédent mémoire (Ж., 33, 249). — Le *phényl-α-pyridylcarbinol*, $C^6H^5CH(OH)C^5H^4Az$, crist. en gros crist. transparents, F. 82° environ. Très sol. alc. éth., bzn., mais presqu'insol. dans l'éth. de pétr. et dans H^2O. Cette base par contre se dissout facilem. dans les ac. minéraux étendus; son chloroplatinate crist. dans H^2O en tablettes oranges qui se décomposent vers 197°; peu sol. dans l'eau fr. Par oxydation il régénère la cétone primitive. — Le *phényl-γ-pyridylcarbinol* se présente sous forme de petits crist. blancs, F. 126° environ, fac. sol. dans l'alc., moins sol. dans le bzn. et dans l'éth.; très sol. dans les ac. minéraux étendus. Le chloroplatinate correspond. crist. dans H^2O en paillettes r.-oranges, F. 205°. — Ces deux phénylpyridylcarbinols renfermant un carbone asymétrique. — *B.*, **1904**, **37**, 1370-1372; [23/3]. Landwirtsch. Instit. de Petrowskoye-Rasumowskoye près Moscou. (*G. Laloue.*)

A.-E. Tschitschibabin, *Oxydation des pyridines benzylées et phénylées* Dans un précédent mémoire (Ж., 33, 251), l'aut. a essayé d'oxyder les benzylpyridines par act. de MnO^4K en solut. acide et en solut. neutre. Il a fait voir qu'en solut. acide le noyau bznique est décomposé et qu'il se forme des ac. pyridine-carboniques; au contraire, en solut. neutre le noyau pyridique est oxydé et il y a surtout format. d'ac. benzoïque, avec seulement traces d'acides pyridine-carboniques. — En vue de géné-

raliser cette observation, l'aut. étudie maintenant l'oxydation des phénylpyridines. Il montre qu'en oxydant un mélange de phénylpyridines au moyen de MnO^4K en solut. neutre il se forme de l'acide benzoïque et des traces d'ac. α- et γ-pyridine-carboniques ; en solut. ac. on obt. de l'ac. isonicotique. L'aut. conclut que dans l'oxydation par MnO^4K de substances renfermant à la fois le noyau bznique et le noyau pyridique, le premier est plus stable en milieu alcalin, le deuxième plus stable en milieu acide. Ce résultat concorde avec la loi de VORLÆNDER (*B.*, 34, 1637) d'après laquelle les comb. renfermant Az trivalent ne seraient pas saturées en milieu alcalin, alors qu'en milieu ac. elles se transformeraient en comp. saturés renfermant Az pentavalent. L'aut. indique ensuite une modificat. au mode de préparat. de MÖHLAU (*B.*, 26, 2003) pour le mél. d'α- et γ-phénylpyridine. — *B.*, **1904**, **37**, 1373-1374 ; [23/3]. Petrowskoye-Rasumowskoye près Moscou. (*G. Laloue.*)

E. Murmann, *Essais quantitatifs sur la préparation de l'α-phénylquinoline.* L'aut. conclut de ses recherches que, dans la préparation de nouvelles bases au moyen de la réact. de SKRAUP, il faut maintenir un certain rapport entre l'eau et l'acide (0,6 à 0,9), opérer sur d'assez grandes quant. de bases et maintenir la t. de la masse réagissante à 135-145° C. — *M.*, **1904**, **25**, n° 6, 621-31 ; Juin Pilsen. (*L.*)

E. Bartow et **E.-V. Mc Collum,** *Synthèses de dérivés de la quinoline.* Les aut., employant la synthèse de SKRAUP modifiée par KNUEPPEL, ont prép. la 6-méthylquinoline, Eb. 258°, et la 8-nitro-6-méthylquinoline, F. 122°, l'anhydride arsénique servant d'agent oxydant.

Ils ont obtenu d'autre part, au moyen des aldéhydes et des amines substituées, les substances nouvelles suiv. : 8-nitro-2:6-diméthylquinoline, F. 114° ; 6-chloro-2-méthylquinoline, F. 91° ; 5-(ou 7-) chloro-2-méthylquinoline, F. 78° ; 8-chloro-2-méthylquinoline, F. 64° ; 6-bromo-2-méthylquinoline, F. 96-97°. La 8-chloro-2-méthylquinoline a été obt. égal. avec une amine aromatique et le glycol en utilisant As^2O^5 comme oxydant. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 6, 700-705 ; Juin. Lawrence, Univ. of Kansas. (*L.*)

Wilhelm Königs et **Alfred Mengel,** *Sur quelques dérivés de l'α-γ-diméthylquinoline et de l'α-γ-α'-triméthylpyridine.* — *B.*, **1904**, **37**, 1322-1337 ; [19/3]. Lab. d. Akad d. Wissensch. München. (*G. Laloue.*)

Wilhelm Königs et **Alfred Müller,** *Sur l'acide quinolyl-γ-acrylique et sur l'acide quinolyl-α-propionique.* — *B.*, **1904**, **37**, 1337-1340 ; [19/3]. Lab. d. Akad. d. Wissensch. München. (*G. Laloue.*)

E. Mohr et **W. Schneider,** *Sur l'acide αα'-lutidine-ββ'-dicarbonique.* L'éther dihydrolutidine dicarbonique est prép., suivant les indications de KNOEVENAGEL et KLAGES, par condens. du formaldéhyde, de l'éther acétacétique et la diéthylamine. Ce corps est ensuite oxydé, soit par les vapeurs brunes qui se dégagent dans l'act. de l'ac. nitrique sur As^2O^3, soit par l'ac. nitrique dilué ; il se forme l'éther lutidine-dicarbonique, Eb. 177°,9 sous 13mm. Cet éther, dissous dans l'alcool bouillant, est saponifié par une sol. alcool. de KOH, et le sel de K décomp. par HCl. On obtient toutefois de meilleurs résultats en passant par le sel d'Ag, qui est décomp. par H^2S. L'ac. lutidine-dicarbonique se ramollit à 305° et fond à 315-320° en une subst. un peu brunâtre. — *J. pr.*, **1904**, [2], **69**, nos 5-6, 245-55 ; 17/3. (*L.*)

Amé Pictet et **A. Rotschy,** *Synthèse de la nicotine.* Comme suite aux travaux de PICTET et CRÉPIEUX (*B.*, 28, 1904) et aux leurs (*B.*, 33, 2353), les aut. sont arrivés maintenant à indiquer la synthèse complète de la nicotine inactive et à confirmer l'exactitude de la formule de constitut. proposée par PINNER. Pour dédoubler la nicotine inactive en ses antipodes optiquem. actifs, les aut. se sont servi de l'ac. tartrique. Sous forme de tableau on trouvera dans l'original les constantes de ces trois corps.

A la fin du mémoire on trouvera une étude des propriétés physiologiques des deux nicotines actives, par MAYER. — *B.*, **1904**, **37**, 1225-1235 ; [14/3]. Pharm. Chem. Lab. der Univ. Genf. (*G. Laloue.*)

A. Christensen, *Sur les dérivés bromés des alcaloïdes du quinquina et sur les combinaisons correspondantes plus pauvres en hydrogène* (fin). — *J. pr.*, **1904**, [2], **69**, nos 5-6, 193-222 ; 17/3. Copenhague, Pharm. Lehranstalt. (*L.*)

C. Martinotti et **G. Castellini,** *Quelques alcaloïdes non cristallisables dans le sulfate de quinine. Méthodes de purification. Préparation du bichlorhydrate de quinine.* Le sulfate de quinine brut contient des alcaloïdes amorphes (quinoïdine, quinicine, etc.), qui, dans la cristallisation fractionnée, restent dans les eaux-mères avec des quantités plus ou moins grandes de quinine. Pour utiliser ces eaux-mères, les aut. proposent d'appliquer la pptation fractionnée avec le carbonate de sodium. Celui-ci ppte d'abord les alcaloïdes amorphes sous forme d'une masse brune résineuse, et ensuite la quinine pure.

La réaction avec le carbonate de sodium peut servir aussi à déceler la présence des alcaloïdes amorphes dans les sels de quinine du commerce.

Les aut. donnent enfin une méthode rapide pour la préparation du bichlorhydrate de quinine. — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 529-536 ; Août. Turin, Pharm. Cent. militaire. (*Rossi.*)

V.-S. Sadikof, *Sur la glutine des tendons.* De la glutine du tendon d'Achille a été préparée par le procédé de VAN NAME et par le moyen d'un alcali. Le procédé de VAN NAME, qui consiste à faire digérer le tissu tendineux avec la trypsine pour dissoudre certaines matières albuminoïdes, a été légèrement modifié, en ce sens que la matière collagène a été lavée à l'eau courante pendant un temps très long de façon à éléminer toute trace de CO^3Na^2. Les résultats ont été un peu différents de ceux de VAN NAME ; l'analyse a indiqué pour S, C et Az une proport. plus forte ; de plus, la glutine obtenue

peut se diviser en deux portions, l'une sol. dans l'eau froide (glutine B), l'autre insol. à froid (glutine A); ces deux glutines ont la même composition et ne diffèrent que par leurs propriétés physiques.

Dans la seconde méthode, les tendons ont été traités par une sol. de KOH à 0,25 %; la transformation est lente et le lavage dure plusieurs mois; le tissu tendineux est transformé en une masse grise, friable, sol. au b.-m. En lavant à l'eau froide, on obtient une glutine insol. dans l'eau froide (glutine A); lavant à l'eau acidulée par l'ac. acétique, on a une glutine sol. dans l'eau froide (glutine B). La comp. de ces deux préparations est la même; elle est aussi la même que celle de la glutine préparée à l'aide de la trypsine; cette dernière cependant contient un peu plus de S. — Ж., **1904**, 36, 86-100. Berlin, Institut physiologique. (*Corvisy*.)

H. Decker et **O. Clauser**, *Sur les bases papavérinium*. Les aut. ont const. que les iodalkylates de papavérine (I), traités en sol. dil. par NaOH, se transf. en bases isomères, les Az-alkyl-isopapavérines (II). Celles-ci, en sol. aq., sont retransformées en hydrates d'alkylpapavérines normales.

H^3CO, H^3CO, Az CH^3 I, CH^2, OCH^3, OCH^3 (I)

H^3CO, H^3CO, $Az.CH^3$, CH, OCH^3, OCH^3 (II)

L'Az-méthylisopapavérine fond à 129-131°, l'Az-éthylisopapavérine à 101°, l'Az-benzylisopapavérine à 139-140°. — *B.*, **1904**, 37, n° 3, 520-31 ; 20/2 : [26/1]. Genève. Lab. de l'Univ. (*L.*)

V.-S. Sadikof, *Sur la glutine des cartilages*. Traitant par une sol. de KOH à 0,25 % des cartilages de diverses provenances, l'aut. a obtenu des glutines qui diffèrent par leur comp. et leurs réact. des glutines du tissu conjonctif; elles contiennent moins de C et de Az, et un peu plus de S que ces dernières. Pour transformer la matière collagène en glutine, il faut la chauffer avec de l'eau jusqu'à 110°; traitant par l'alcool la sol. filtrée, la glutine se dépose sous forme d'une poudre blanche insol. dans l'alcool, dans l'eau froide, sol. dans l'eau chaude. Les sol. se gélatinisent par refroidissement. La méthode de Kjeldahl y indique toujours une proport. d'Az plus faible que la méthode de Dumas. En raison de leurs propriétés spéciales, l'aut. désigne ces glutines sous le nom de *glutéines*. — Les glutéines décomp. par HCl réduisent CuO en sol. alcaline, mais faiblement ; il n'y a pas de Cu^2O ppté, mais seulement décoloration. Elles donnent faiblement la réact. avec la phloroglucine; la coloration est plus sensible si l'on prend HCl conc. étendu de la moitié de son vol. d'alcool. — Les glutines du tissu cellulaire et la gélatine du commerce ne donnent pas ces deux réactions. — Ж., **1904**, 36, 100-111 ; Berlin, Institut physiologique. (*Corvisy*.)

A. Douchetchkine, *Action du peroxyde de sodium sur les fibres végétales contenant de la lignine*. Pour enlever la lignine aux fibres végétales et ne laisser que la cellulose, l'aut. a essayé l'emploi du peroxyde Na; mais, comme ce corps se décomp. trop rapidement par l'eau, il l'a additionné de $MgSO^4$, ce qui forme MgO^2 qui se décomp. plus lentement. La matière cellulosique (1 p. fibres de sapin bisulfitées), bien lavée et divisée, est chauffée au b.-m. avec une sol. aq. de 6 p. de Mg SO^4 et 2p. de NaO ; au bout de 4 h. toute la lignine a disparu ; on obtient le même résultat en 1 h. 1/2 en chauffant à feu nu. Le rend. en cellulose est 96 à 97 % ; il est plus grand que par tout autre procédé. — Avec le jute, vu la plus forte proport. de lignine, il faut répéter le traitement trois fois ; le rend. en cellulose est 78-80 %. Le but de cette étude est de chercher un moyen simple et assez rapide de dosage de la cellulose dans les matières employées à la fabrication du papier et de s'en servir comme contrôle de la production industrielle. — Ж., **1904**, 36, 71-77 ; Kief, Institut polytechnique. (*Corvisy*.)

CHIMIE ANALYTIQUE

J.-B. A., *Unification internationale des méthodes d'analyse* (*suite*). Indications concernant la prép. d'une table de constantes physiques et chimiques, et l'emploi d'indicateurs. — *Bl. denrées* (Bruxelles), **1904**, 185-186 ; Avril. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

Duyk, *Emploi de la pierre ponce pour l'incinération des matières organiques*. L'aut. mélange au produit à incinérer son poids de ponce passée au tamis n° 5 et récemment calcinée. L'incinération est très rapide et le résidu livre facil. aux solvants les éléments qu'on veut doser. La ponce a l'avantage de ne pas apporter d'éléments étrangers au résidu à analyser, comme le font les différents oxydes qu'on a proposés dans ce but. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 252 ; Juillet. (*G. Reverdy*.)

E. Goutal, *Sur l'analyse des combustibles minéraux*. Cette analyse est sujette à certaines causes d'erreur que voici. Dans le cas de combustibles très cendreux, les schistes contiennent des matières volatiles attribuables aux combustibles vrais; il est dès lors nécessaire de les séparer à

l'aide de l'iodure de méthylène étendu de 1/3 de benzène ; la partie séparée sera notée au bulletin d'analyse.

D'autre part, l'oxygène employé dans la détermination calorimétrique du pouvoir calorifique contient toujours de 1 à 2 % d'hydrogène, qui fausse de 300 à 700 calories le résultat en opérant sur 1gr. dans un calorimètre de 500cc. avec 25 atmosphères. Il y a donc urgence de débarrasser l'oxygène de son hydrogène par son passage dans un tube de cuivre suivant le procédé BERTHELOT. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 242-246 ; Juillet. (*G. Reverdy.*)

D. Ganassini, *Contributions à la recherche qualitative des halogènes : chlore et brome.* L'aut. résume les réactions caractéristiques du chlore et du brome libre, et donne des renseignements sur les procédés à suivre pour en obtenir de bons résultats. — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 153-157; Mars. Pavie, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

E. Pannain, *Sur le dosage des persulfates.* La méthode proposée par l'aut. se fonde sur la mesure du volume de l'azote dégagé par la réaction entre les persulfates et l'hydrazine : $2K^2S^2O^8 + Az^2H^4.H^2SO^4 + 6KOH = 5K^2SO^4 + Az^2 + 6H^2O$. On peut employer dans cette détermination un azotomètre de LUNGE. Les résultats sont satisfaisants. — *G.*, **1904**, **34**, [1], 500-504; 24/6 : [29/3]. Rome, Lab. chim. de la Santé publ. (*Rossi.*)

F. Jean, *Titrage rapide du sulfate et du chlorure d'ammonium.* On dissout 10gr. de sel à analyser dans 250cc. d'eau, on ajoute 200cc. de sol. de soude (3,7 %) et on complète à 500cc.

On titre 25cc. de liquide clair avec l'ac. oxalique décinormal, soit N. D'autre part, porter à l'ébullition 25cc. de sol. de sel ammoniacal avec 30cc. d'eau, ajouter 15 à 20cc. d'eau et titrer avec l'acide oxalique, soit *n*. On aura : $(N-n) \times 1,7 = AzH^3$ % ; $(N-n) \times 1,4 = Az$ % ; $(N-n) \times 6,6 =$ sulfate d'ammoniaque %. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 257; Juillet. (*G. Reverdy.*)

Vizern et **L. Guillot**, *Recherche de l'arsenic dans les glycérines brutes de savonneries.* La recherche de l'arsenic se fait en introduisant quelques cc. de glycérine dans un tube avec 2cc. HCl et 1gr. de zinc; l'hydrogène arsénié en se dégageant noircit un papier imprégné de chlorure mercurique. Pour parer aux inconvénients que présentent les composés sulfurés contenus dans la glycérine, lesquels dégagent H^2S qui agit sur le papier, les aut. transforment ces composés en sulfates par oxydation par H^2O^2. On étend 50gr. de glycérine à 100cc. On prélève 10cc. de ce liquide qu'on porte à l'ébull. avec 2cc. d'eau oxygénée et 2cc. HCl. On laisse refroidir et on passe dans un tube à essai avec 1gr. de zinc pur et un fragment $CuSO^4$; on ferme le tube avec un papier imprégné de sublimé au 1/10 et séché. Après 15 minutes, une légère teinte jaune clair indique 1/100.000 d'arsenic. Sensibilité fonction du vol. de liquide et de l'intensité du dégag. d'hydrogène. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 248-251 ; Juillet. (*G. Reverdy.*)

L. L'Hote, *Sur la présence et la recherche du cadmium dans l'orfèvrerie d'argent.* Dans le but de donner aux alliages du second titre l'aspect blanc de ceux du premier titre, on a tenté de substituer à une partie du cuivre une égale quantité de cadmium. L'aut. recherche cette substitution à l'aide des réactions suivantes :

A. Coupellé, l'alliage laisse sur les bords de la coupelle un anneau brun.

B. En chauffant quelques copeaux d'alliage avec du plomb, le cadmium sublime ; en le dissolvant alors dans SO^4H^2, on le retrouve par le ppté jaune qu'il donne avec le sulfure ammonique.

C. On obtient également un dépôt métallique en chauffant des copeaux d'alliage dans la région supérieure du bec BUNSEN ; les fumées sont condensées sur le fond d'un tube à essai et transformées en iodure par HI ; cet iodure donne le ppté jaune avec le sulfure d'ammonium. Voici la composition d'un alliage : Ag = 79,70; Cu = 9,11 ; Cd = 11,19. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 241 ; Juillet. (*G. Reverdy.*)

P. Jannasch et **C. Stephan**, *Détermination et séparation du platine d'avec K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, Wo, Co, Ni, Cu, Zn et Cd en solution ammoniacale au moyen de l'hydrazine*, 2me communication ; voyez aussi *B.*, **31**, 2377. — On ajoute à 0,25 ou 0,3gr. de chlorure double de K et de Pt mis en solut. aq. à 0,1 %, 5cc. de HCl dilué, 0,5 à 1gr. de chlorhydrate d'hydrazine et l'on fait bouillir 5' jusqu'à ce que le liquide soit devenu j. clair. On ajoute alors AzH^3 conc., s'arrêtant lorsque tout à coup la colorat. j. vient à disparaitre. Pendant ce temps on agite sans cesse ; on filtre à travers deux filtres et lave avec AzO^3H exempt de chlore et en solut. à 1 ou 5 %. On sèche et calcine dans un creuset de Pt. Le K peut être facilement déterminé dans le liq. filtré ; la séparat. de Na se fait de façon analogue. Pour Ca, Ba et Sr on ne rencontre pas de difficultés ; on évite, bien entendu, la présence de sulfate d'hydrazine. — Le Mg est également isolé complètement par une seule pptation. Le Wo est bien isolé aussi ; dans ce cas on lave avec AzH^3 dilué. Dans le filtrat, sous l'action de AzO^3H conc. la majeure partie de Wo est séparé à l'état de poudre j. ; le reste comme sel double quinolinique. — *B.*, **1904**, **37**, 1980-1992 ; [2/5]. (*G. Laloue.*)

G. Testoni, *Sur la détermination de l'eau dans les mélasses.* On ajoute à 50gr. de mélasse 200cc. d'essence de térébenthine, et on distille sur un bain de sable avec réfrigérant et thermomètre, en recueillant 150cc. environ dans un récipient gradué. On observe alors dans la graduation le volume de l'eau, qui reste au-dessous de l'essence distillée. La méthode est plus rapide et plus exacte que celle de dessiccation à l'étuve. — *Staz. sperim. agrarie*, **1904**, **37**, 366-369. Bologne, Lab. chim. compartim. des Douanes. (*Rossi.*)

M.-E. Pozzi-Escot, *Dosage de l'alcool dans les solutions diluées.* Article de polémique avec M. NICLOUX. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 242 ; Juillet. (*G. Reverdy.*)

E. Ackermann, *Appareil à calculer pour le dosage de l'extrait et de l'alcool dans la bière.* 2 disques concentriques, tournant l'un sur l'autre, dét. l'extrait et l'alcool au moyen du p. spec. de la bière à 15° avec 4 décimales et la réfraction à 17°,5 C au moyen du réfractomètre plongeur de Zeiss. — *Z. Untersuch. d. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, 8, 92-94; 1/7. Genève. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Leuba, *Sur le dosage de l'hydroxylamine par l'alun ferrique et le permanganate.* L'aut. conseille l'abandon de cette méthode qui donne des résultats variant pour l'hydroxylamine dosée de 154 à 82 %. Il faut s'arrêter au dosage à l'aide de la liqueur de Fehling ou mieux à la méthode iodométrique. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 246; Juillet. Laboratoire du prof. Duparc, Genève. (*G. Reverdy.*)

H. Henriet, *Dosage du formaldéhyde atmosphérique.* Le procédé s'applique au dosage du formaldéhyde contenu dans l'air. Le gaz est filtré sur du coton de verre, passe dans un tube en U de 3cm. de diamètre renfermant du coton de verre et HgO rouge, maintenu à 250°, puis traverse des barboteurs à KOH absorbant CO^2 de l'air et celui provenant de l'oxydation du formaldéhyde. On compare les résultats obtenus avec ceux d'un appareil semblable dépourvu de HgO et on déduit l'excédent de CO^2 dû au formaldéhyde, contenu à la dose de 2 à 6gr. par 100.000l. d'air. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1272-1274; [24/5*]. (*A. Granger.*)

Eury, *Recherche de l'aldéhyde formique dans le lait.* L'aut. utilise une réaction non identique, mais très voisine de celle déjà connue de Farnsteiner. On mélange dans un tube à essai 5cc. de lait, 5cc. SO^4H^2 à 1/2 et 5 gouttes chlorure ferrique à 1 %, on agite, on porte à l'ébull. Il apparaît alors une coloration violette qui persiste 5 à 6 minutes et qui passe au brun. La sensibilité est assez grande pour déceler 1mgr. de formol par litre. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 254-256; Juillet. (*G. Reverdy.*)

M. Tortelli, *Le thermoléomètre. Appareil pour déceler les adultérations des huiles d'olive et des autres huiles végétales et animales.* L'appareil proposé par l'aut. permet de déterminer le degré thermique ou thermosulfurique d'une huile toujours dans les mêmes conditions, en évitant toute cause d'erreur. Il est formé par un récipient à double paroi vide et par un thermomètre agitateur. Le degré thermique est l'élévation de t. que l'on observe en mélangeant dans l'appareil 20cc. d'huile avec 5cc. d'acide sulfurique (D. = 1,8413). Le degré thermique de l'huile d'olive, déterminé avec l'appareil de l'aut., est 44; les degrés des autres huiles sont plus élevés, et ceux des mélanges sont intermédiaires entre ceux des composants.

L'aut. donne aussi des renseignements sur la variation du degré thermique avec la conc. de l'ac. sulfurique. — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 193-203; Mars. Gênes, Lab. chim. compartim. des Douanes. (*Rossi.*)

L. Pierre, *Dosage indirect du beurre dans le lait.* L'aut. fait ressortir que sa formule n'est pas identique à celle de Fleishmann, et que, malgré les affirmations du Dr Ranwez, elle donne des résultats exacts. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 260; Juillet. (*G. Reverdy.*)

F. B. Forbes, *Appareil portatif pour la détermination de l'acide carbonique, de l'oxygène dissous et de l'alcalinité dans l'eau potable.* L'oxygène dissous est déterminé par la méth. de Winkler, l'ac. carbonique libre par celle de Seyler, et l'alcalinité par la méthode de Hehner. Voyez dessins dans l'original. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 4, 382-88; Avril. Boston, Massachusetts State Board of Health, Lab. for Water analysis. (*L.*)

K.-V. Charitchkof, *Application de la réaction de* Wagner *à l'analyse des gaz.* Ce qui convient le mieux pour absorber les carbures éthyléniques dans un mélange gazeux, c'est l'emploi d'une sol. faible de MnO^4K, qui oxyde ces carbures suivant la réact. indiquée par Wagner. On emploiera la burette ordinaire de Hempel. Si le gaz contient H libre, il ne faut pas que l'agitation dure plus de 5 minutes, sans quoi H serait absorbé lentement. — Ж., **1904**, **36**, 22. Grosnyi, Lab. du Chemin de fer de Vladicaucase. (*Corvisy.*)

G. Lunge, *Contribution à la pratique des analyses techniques.* Les expériences de l'aut. le conduisent aux observations suivantes : les vases en verre s'attaquent facil. par les sol. alcalines bouillantes; il résulte de ce fait des erreurs sensibles, notamment, dans les titrations acidimétriques, lorsque l'on fait bouillir les sol. pour en chasser CO^2. On évite cette cause d'erreur en opérant à froid, en présence de méthyl-orange.

Les sol. d'iode attaquent très peu la vaseline; on peut donc s'en servir pour graisser les robinets des burettes; par contre, les sol. d'iode réagissent énergiquement sur le caoutchouc, et pour leur emploi on doit prescrire les burettes à pince, avec tube en caoutchouc.

Les sol. de permanganate n'agissent que très faiblement sur la vaseline et le caoutchouc, et pratiquement on peut considérer cette action comme nulle.

Lunge examine les différentes substances proposées comme indicateurs et conclut qu'elles n'offrent pas d'avantages sérieux sur les anciennes; de même pour les nouveaux produits proposés comme devant servir de bases pour l'établissement des liqueurs titrées; à son avis, le meilleur est encore le plus ancien, c'est le carbonate de soude, pur et sec. — *Z. angew. Ch.*, **1904**, **17**, 195-203, 225-236 et 265-270; 19/2. (*L. François.*)

J.-G.-Mc Intosch, *Analyse mécanique des sols.* D'après l'aut., on accorde souvent trop de confiance à l'analyse mécanique des sols, car suivant la méthode employée, on a des résultats différents. De plus, en opérant avec un courant d'eau, on n'obtiendra des résultats comparatifs que si la pression est maintenue constante, chose difficile à réaliser en pratique. L'analyse simple du sol n'indique rien

sur sa valeur et ses propriétés, et un expert agricole, par le simple aspect, donnera des renseignements plus utiles à l'agriculteur que le chimiste par la seule analyse mécanique. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 80; 12/8. (*Laurent.*)

Tichborne, *Sur une méthode générale d'analyse qualitative pour déceler la présence d'un oxyde.* La méthode proposée par l'aut. est basée sur la réaction de la phénolphtaléine avec les bicarbonates alcalins et ce fait que les oxydes métalliques réduisent une certaine proportion de bicarbonate en carbonate neutre. On utilise une sol. de bicarbonate à 5 °/₀, qui, avec la phénolphtaléine, peut donner une coloration faiblement rose, même avec un sel pur, par suite de la légère dissociation de celui-ci. On ramène cette solut. à neutralité par addition de qq gouttes d'acide. L'oxyde supposé insoluble peut être broyé dans un mortier avec la solut. de bicarbonate et filtré, ou bien laissé en contact avec la solut. pendant $2^{h.}$ en agitant, puis filtrant. Le filtrat donnera dans les deux cas une coloration rouge foncée s'il y a un oxyde. Presque tous les oxydes hydratés et les oxydes obtenus par voie humide décomposent la solut. de bicarbonate de Na. Les oxydes minéraux ou calcinés se comportent mal dans ces conditions. L'oxyde ferrique et Al^2O^3 sont sans action, puisque leurs carbonates n'existent pas. Les oxydes suivants réduisent le bicarbonate : oxydes de Pb, Ag, Bi, Zn (calciné ou non), Cu, Sb, Ce, Fe (autre que Fe^2O^3), Hg, Sn. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 33; 15/7. (*Laurent.*)

W.-M. Gardner et **B. North**, *Stabilité de solutions titrées de permanganate de potassium et d'oxalate d'ammonium.* Une sol. de permanganate pur conserve sa force première, pendant 12 mois au moins, lorsque le sel a été dissous dans l'eau pure et que la solution est conservée dans un flacon bien fermé. Il n'est pas même nécessaire de garder cette sol. à l'obscurité. Une sol. d'oxalate d'ammonium peut être considérée comme stable pendant 7 jours seulement. L'oxalate d'ammonium solide, de même que le sulfate ammoniaco-ferreux solide, ne sont guère modifiés, pendant 12 mois au moins. — *J. Soc. Ch. Ind.*, **1904**, **23**, 599; 15/6 : [18/4*]. Section d'Yorkshire. (*Willenz.*)

Lidholm, *Détermination du soufre dans le carbure de calcium.* Les méthodes par lesquelles on dose le S. dans l'acétylène donnent des résultats peu concordants, car, suivant la t. à laquelle s'opère la réaction, on a des résultats différents; de plus le S. passe à l'état de combinaisons organiques, difficiles à détruire. L'aut. propose de doser le S. directement dans le carbure, après destruction par fusion avec un sel alcalin.

Peser environ $3^{gr.}$ de carbure pulvérisé, mélanger avec 5 fois son poids d'un mélange de carbonates de K et de Na, et de 2 parties de AzH^4Cl, faire fondre dans un creuset de porcelaine, sur un brûleur à alcool (la flamme de l'alcool ne contient pas de S), maintenir la fusion 5 à 6 minutes, laisser refroidir, et introduire le creuset et son contenu dans un ballon de $500^{cc.}$ surmonté d'un réfrigérant et d'un tube à robinet, permettant l'introduction d'acide dilué: l'appar. est mis en communication, d'un côté, avec des tubes absorbeurs à H^2S, et de l'autre, avec des appar. à CO^2. On remplit le ballon de CO^2, y fait couler $100^{cc.}$ d'eau; la masse se dissout, le C. se ppte; on fait couler l'acide dilué (HCl de D = 1,19). H^2S se dégage et est fixé ds les tubes absorbeurs. La méthode est rapide et donne de bons résultats. — *Z. angew. Ch.*, **1904**, **17**, 558-560; 22/4. (*L. François.*)

Morse, *Note sur la détermination de l'azote.* L'aut. compare les différentes méthodes utilisées pour le dosage de l'azote organique. Deux méthodes ont été étudiées : 1° Méthode au $KMnO^4$ neutre: dans un vase de $400^{cc.}$ on pèse un échantillon contenant $0^{gr.},075$ d'Az. On fait digérer avec $125^{cc.}$ de $KMnO^4$ à $16^{gr.}$ par lit. dans un bain de vapeur ou d'eau chaude; agiter de 10' en 10'. Additionner ensuite $100^{cc.}$ d'eau froide et filtrer à travers un filtre de 15. Laver avec eau froide jusqu'à ce que le filtrat atteigne $400^{cc.}$. Dessécher et déterminer l'Az dans le résidu par la méthode de Kjeldahl; 2° Méthode au $KMnO^4$ alcalin. Peser un échantillon contenant $0^{gr.},045$ d'Az. Le mettre dans un vase à distiller de $600^{cc.}$. Relier avec un condenseur contenant acide titré. Faire digérer avec $100^{cc.}$ de $KMnO^4$ alcalin ($16^{gr.}$ de $KMnO^4$ et $150^{gr.}$ de NaOH par lit.) pendant 30' en dessous du point d'ébull., puis faire bouillir lentement jusqu'à distillation complète. Ni l'une ni l'autre ne donne l'Az moyen, mais il n'existe pas de meilleure méthode. La 1re est convenable pour comparer les différents engrais azotés, et la méthode alcaline est la seule convenable pr déterminer si un engrais est facil. transformable en AzH^3. On la modifiera un peu en augmentant la qtté de sol. employée dans le but d'avoir un plus grd volume pour la distillation et un plus grd vol. de distillat. — *Ch. N.*, **1904**, **89**, 282-284; 291-293; 10/6, 17/6. (*Laurent.*)

H.-C. Sherman, **C.-B.-Mc Laughlin** et **E. Osterberg**, *La détermination de l'azote dans les matières alimentaires et les produits physiologiques.* Les exp. des aut. montrent que, pour la détermin. de Az existant sous forme de comp. protéiques ou analogues, le procédé suiv. est avantageux, à la fois comme simplicité et rapidité : Traiter l'échantillon par $20^{cc.}$ d'ac. sulfurique conc. et 0,7 — $1^{gr.}$ de mercure, chauffer doucement, puis ajouter 10-$15^{gr.}$ de sulfate de K et faire bouillir. Génèral., la sol. devient incolore en moins de 30 min. et la transform. d'Az en sulfate d'Am est complète en $1^{h.}$. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 4, 367-71; Avril. Columbia Univ., Quantit. Lab. (*L.*)

L.-W. Andrews, *La méthode de* Sprengel *pour la détermination colorimétrique des nitrates.* — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 4, 388-91; Avril. Univ. of Iowa, Chem. Lab. (*L.*)

C. Reichard, *Sur l'action du nitroprussiate de sodium sur les alcalis, les carbonates, les bicarbonates et l'ammoniaque. Nouvelles réactions pour rechercher les carbonates et l'ammoniaque en présence d'alcalis caustiques.* Quelques gouttes d'une sol. à 20 °/₀ de nitroprussiate de sodium provoquent une color. jaune manifeste dans une lessive de potasse ou de soude, même très étendue, tandis que les sol. de carbonates et de bicarbonates alcalins ne sont pas modifiés par ce réact. Cependant, en ajoutant un excès de bicarbonate de potassium à une sol. de KOH, colorée en jaune par le

nitroprussiate, il n'y a pas décoloration, bien qu'il doive se former du carbonate neutre, sans action sur le nitroprussiate. En opérant de la même manière avec NaOH dil., l'addition d'un excès de $NaHCO^3$ décolore lentement le liq. Dans une sol. conc. de Na^2CO^3, additionnée de quelques gouttes de NaOH conc., le nitroprussiate ne détermine pas de coloration jaune. En ajoutant à NaOH dil., colorée en jaune par le nitroprussiate, du Na^2CO^3 pulvérisé et en agitant, il y a peu à peu décoloration complète; mais la coloration réapparaît aussitôt qu'on ajoute au liq. incolore un excès de NaOH. En ce qui concerne l'action du nitroprussiate à 20 °/₀ sur l'ammoniaque, c'est de la concentration de cette dernière que dépendent les phénomènes provoqués. 1cc. AzH^3 à 14 °/₀ donne, même après dilution avec 5cc. H^2O, une coloration jaune, après addition d'une goutte de nitroprussiate. Mais en ajoutant 10cc. H^2O à 1cc. AzH^3, il n'y a aucune coloration avec le nitroprussiate; elle apparaît cependant aussitôt qu'on traite le liq. par env. 0gr.,02 NaOH. Il s'en suit qu'on peut, de cette manière, déceler de minimes quantités de NaOH dans AzH^3 à 1,5-2 °/₀. — *Fr.*, **1904**, **43**, 275-79; Mai. (*Willenz.*)

H. Laby, *Séparation du fer du Ni et Co par le peroxyde de Pb* (*Méthode* FIELD). L'aut. passe en revue les différentes méthodes pour la séparation du fer, du Ni et du Co : 1° Méthode à AzH^3 et AzH^4Cl; 2° Emploi de $(AzH^4)^2CO^3$; 3° Acétate basique; 4° Méthode au phosphate; 5° Electrolyse; 6° Procédé à l'éther; 7° Méthode FIELD. Il a étudié les avantages de cette dernière méthode sur les précédentes. Elle nécessite une simple pptation du fer, et, après avoir séparé le Pb ajouté, il n'y a plus aucun réactif tel que sels de Na ou d'AzH^4; de plus, elle peut être combinée à la méthode électrolytique pour le Ni et Co. Cette combinaison ne peut être faite avec la méthode à l'acétate, car qq. expérimentateurs ont trouvé que AzH^4Cl empêche le dépôt de Ni et Co. En résumé, cette méthode, quoique n'étant pas aussi exacte que le prétend FIELD, l'est plus que le procédé à l'acétate basique, surtout pour Co. Par la combinais. électrolytique, en employant les cathodes rotatives de GOOCH et MEDWAY, on peut déterminer Ni exactement en moins de 30 min. — *Ch. N.*, **1904**, **89**, 280-282; 10/6. (*Laurent.*)

Th.-W. Richards et **H. Bisbee**, *Méthode rapide et convenable pour la précipitation électrolytique quantitative du cuivre.* Les conditions essentielles pour la rapidité de la pptation électrolytique quantit. sont la conc de la sol. et la surface de l'électrode. Dans la méth. décrite, ces deux cond. sont rendues aussi favorables que possible en concentrant l'électrolyte et le plaçant en pellicule mince entre deux larges surfaces, telle que l'espace annulaire entre deux creusets séparés par un petit trépied en verre. Comme la conc. de l'électrolyte diminue pendant l'électrolyse, l'intensité du courant doit aussi être diminuée, soit par l'opérateur, soit automatiquement. Le temps requis par la pptation complète est inversement proportionnel à la conc. de la sol. si la surface cathodique est la même. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 5, 530-36; Mai. Chem. Lab. of Harvard College. (*L.*)

H. Angenot, *Détermination de l'étain dans les fers blancs.* Cette méthode est très commode: découper le fer blanc en carrés de 1cm. de côté, en peser 3 à 4gr. que l'on place dans un creuset en fer et recouvrir du double de son poids de bioxyde de sodium. On chauffe d'abord doucement, jusqu'à fusion de Na^2O^2, puis plus fort, jusqu'à dissolution totale de Sn. On laisse refroidir, reprend par l'eau, complète à 250cc., filtre et prélève 200cc.. On décompose le stannate de soude formé par SO^4H^2 étendu d'eau. On chauffe à l'ébull., filtre et pèse SnO^2. Si Sn contient du Pb, on le recherche dans la solut. alcaline par H^2S. S'il est présent, le ppté d'hydrate obtenu est brun au lieu d'être blanc; on le lave et on le fait digérer avec de l'eau à chaud, porte à l'ébullit., filtre et continue comme précédemment, le Pb étant éliminé. — *Z. angew. Ch.*, **1904**, **17**, 521-523; 15/4. (*L. François.*)

W. Browdson, *Méthode volumétrique pour le dosage du fulminate de mercure.* Quand le fulminate de Hg est décomposé par un excès de thiosulfate de Na, la sol. est alcaline et la détermination de l'alcali formé peut servir pour le dosage volumétrique du fulminate. Peser 0gr.,04 à 0gr.,05 de fulminate dans un ballon de 100cc. avec 50cc. d'eau; on ajoute 1gr. de thiosulfate, on agite jusqu'à ce que le fulminate soit dissous et amène à 100. On prélève 25cc. et titre avec H^2SO^4 N/10 en présence de méthylorange et agitant tout le tps. On prend la moyenne de trois essais et on a la qtté de fulminate corresp. à 1cc. d'H^2SO^4. Pour l'application, il est nécessaire que l'échantillon pesé ne contienne pas plus de 0gr., 05; autrement on a des chiffres trop faibles, par suite de l'alcali mis en liberté réagissant sur le sulfure de Sb finement divisé. On opère comme précédemment et filtre sur un filtre à plis sec dans un vase sec. On prélève 25cc. pour le titrage et on titre immédiatement après addition de thiosulfate pour éviter que des réactions secondaires ne prennent naissance et, en neutralisant l'alcali, ne faussent les résultats. On obtient des chiffres à 0,1 °/₀. — *Ch. N.*, **1904**, **89**, 303-304; 24/6. (*Laurent.*)

F. Hudson-Cox et **W.-H. Simmons**, *L'absorption d'iode comme facteur dans l'analyse de l'essence de roses.* Les aut. ont appliqué la détermination de l'indice d'iode à la rech. des falsifications de l'essence de roses. On prélève 0gr.,1-0gr.,2 de subst., on y ajoute 10cc. d'alcool à 90 °/₀; 25cc. de solution d'HÜBL et on abandonne au repos, pendant 3h., à la t. ord. L'indice d'iode de l'essence de roses pure oscille entre 187 et 193. L'essence de roses artificielle et les essences employées à la falsification de l'essence de roses naturelle ont un indice d'iode supérieur à 200. Il y a lieu de faire remarquer aussi que l'essence artificielle, traitée par l'iode, perd une grande partie de son odeur, tandis qu'avec l'essence naturelle l'odeur subsiste entièrement. — *Analyst*, **1904**, **29**, 175-78; Juin, [2/3*]. Londres. (*Willenz.*)

J.-G. Parker et **E.-E. Munro Payne**, *Une nouvelle méthode d'analyse du tanin et des matières tannantes.* La méthode est basée sur la formation d'une comb. basique insol., par l'action de l'hydrate de calcium sur l'ac. digallique anhydre. On ajoute 30cc. $Ca(OH)^2$ N/5 à 200cc. de liq. à examiner parfaitement clair. Après avoir bien mélangé, on abandonne au repos, pendant 4h., en agitant de temps en temps, et on filtre. On prélève 100cc. de filtrat et on y titre, en présence de phé-

nolphtaléine, la quantité de $Ca(OH)^2$ non consommée. Cette quantité, multipliée par 5 et déduite de 300cc., représente $Ca(OH)^2$ N/5 absorbé par les 200cc. de solution primitive. Ce résultat peut être considéré comme indice d'absorption totale, et on peut l'exprimer soit en unités pour cent, soit en c. c. $Ca(OH)^2$ N/5 absorbés par 100cc.. 1gr. d'ac. digallique absolument pur absorbe 125cc. $Ca(OH)^2$ N/5, ce qui correspond rigoureusement au chiffre théorique : $C^{14}H^{10}O^9 + 4Ca(OH)^2 = C^{14}H^{10}O^9Ca^4(OH)^8$, soit 322 + 40 l. $Ca(OH)^2$ N/5. Lorsque le tanin n'est pas pur, ce qui est le cas avec toutes les matières tannifères, lorsque, en d'autres termes, il est accompagné d'ac., ou de matières colorantes, libres ou combinées, il est nécessaire de faire une seconde détermination et cela sur une nouvelle portion de 200cc. de liq., mais détanné au préalable. Dans ce but, on traite ces 200cc. par 100cc. de solution neutre de gélatine et 100cc. ac. acét. N/5. On recueille le ppté formé sur un filtre et on continue avec 200cc. de filtrat comme indiqué plus haut. On obtient ainsi l'absorption moins le tanin. On a donc les résultats suivants : absorption totale, Acc. ; absorption ac. ; Bcc. ; tanin réel A-Bcc. par l. Le ppté peut servir au dosage de l'azote. — *J. Soc. Ch. Ind.*, **1904**, **23**, 648-51 ; 30/5 : [6/5*]. Londres, London Leather Industries Laboratories, Herold's Institute, Bermondsey. (*Willenz.*)

A.-P. Bryant, *La détermination rapide de la graisse au moyen du tétrachlorure de carbone.* L'emploi de CCl^4 comme solvant dans la détermin. des graisses dans les mat. alimentaires paraît donner des résultats satisfaisants et se recommander par les avantages suivants : 1° la méthode est très rapide ; il faut 2h. au plus pour l'extraction complète dans tous les cas ; 2° l'agent est ininflammable, et réduit les dangers d'explosion et d'incendie au minimum ; 3° il est très peu coûteux. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 5, 568-73 ; Mai. Chicago, The Glucose Sugar refining Co. (*L.*)

L. Hoton, *Les solutions d'acide acétique et de glycérides.* 5gr. de beurre fondu et filtré sont placés dans un tube à robinet de 16mm. de diamètre, gradué en mm. On les additionne de 100cc. d'ac. acét. (D = 1,057) ; un thermomètre plonge dans la matière ; le tout est mis au b.-m., et la masse, agitée de temps en temps, est portée à 60°. On retire le tube du b.-m. et on laisse refroidir. Il se forme deux couches : une inf., graisse + ac., une sup., ac. + graisse. Quand la t. est descendue à 40°, on retire le thermomètre et on note la hauteur occupée par la couche sup. On laisse refroidir à 35° et on décante à cette t. la p. inf. dans une capsule à fond plat (7cm. de diamètre). On évapore à 70° env. jusqu'à poids constant. On obtient ainsi un extrait A. A la p. restée dans le tube, graisse + ac., on ajoute 10cc. d'ac. acét. et on recommence la même opération, ce qui donne un extrait B. La p. résiduaire est, à son tour, décantée et évaporée ; on a ainsi l'extrait C. Ces trois extraits sont pesés, et on détermine leurs t. critiques de dissolution dans l'alcool (CRISMER) et dans l'ac. acét. (VALENTA.)

Lorsqu'il s'agit de beurres purs, le rapport C-A est égal ou inf. à 10, alors que les beurres falsifiés ont, pour le même rapport, un chiffre moyen de 15,5. — *Bul. Soc. Chim. Belgique*, **1904**, **18**, 146-65 ; Mars-Avril. Section d'Anvers. (*Willenz.*)

L. L'Hote, *Acide sulfureux pur comme réactif ; sa préparation.* Préparé par la méthode classique, SO^2 dissous contient toujours SO^4H^2. Il suffit pour éviter cette formation de remplacer l'eau distillée bouillie dans laquelle on reçoit le gaz par l'eau distillée bouillante. Le procédé SO^4H^2 + charbon est préférable au procédé SO^4H^2 + Cu. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 305 ; Août. (*G. Reverdy.*)

W.-P. Jorissen, *Analyse physico-chimique de l'eau de mer.* Après avoir donné une idée des appareils utilisés pour le prélèvement des échantillons, l'aut. décrit les méth. physiques de l'examen de l'eau, indice de réfract., dens., conduct. électr., t. de congélation. Etude des modif. de comp. chim. de l'eau de mer sous l'influence de la congélation, de la cristallisation progressive sous l'influence de l'évaporation. — *Chemisch. Weekblad*, **1904**, **1**, 713-728, 27/8 ; 729-739, 3/9 ; 745-755, 10/9. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W.-P. Jorissen, *Recherche physico-chimique sur l'eau de mer* (fin). Etude des gaz dissous, méth., et app. — *Chemisch. Weekblad*, **1904**, **1**, 761-770 ; 17/9, [Août et Sept.]. Kelder. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

D.-J. Hissink, *L'analyse du sol.* L'aut. constate qu'il n'existe pas de méth. scient. pour l'analyse chim. du sol. L'extraction par les ac. donne des résultats variables, même quand on en emploie une grande quant. — *Chemisch.*] *Weekblad*, **1904**, **1**, 681-688 ; 6/8, [Juillet]. Goes. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A.-D. Hall, *Analyse mécanique du sol et composition des fractions résultantes.* L'aut. a entrepris ce travail dans le but de vérifier s'il était avantageux, avant de procéder à l'analyse mécanique d'un sol, de faire subir à l'échantillon le traitement à l'ac. dilué, puis à l'ammoniaque imaginé par SCHLŒSING. Les résultats ont été affirmatifs. — *Proc.*, **1904**, **20**, 152-153 ; 30/6, et *Soc.*, **1904**, **85**, 950-963 ; Juillet. Harpenden, Rothamsted experim. station. (*Ed. Salles.*)

D. Van Hove, *Sur l'analyse mécanique du sol.* L'aut. propose une échelle pour classifier les terrains meubles, en se basant sur la méthode de THOULET, depuis le sable contenant au maximum 5 °/o d'argile à l'argile renfermant au maximum 10 °/o de sable. — *Handelingen 7e Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congres, 1903*, **1904**, **7**, 308-314. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F.-P. Veitch, *La comparaison des méthodes pour la détermination de l'acidité des sols.* L'aut. après de longues recherches, recommande les méthodes suiv. :

Pour *déterminer la réaction d'un sol*, on prend 10gr. de sol, qu'on traite par 100cc. d'eau dist. dans un flacon en verre d'Iéna, on laisse reposer une nuit. On soutire soigneusement 50cc. du liquide surnageant, qu'on bouillit avec qq. gouttes de phénolphtaléine dans un récipient couvert jusqu'à

apparition d'une teinte rose; le sol est alors alcalin. Si le vol. se réduit à 5cc. sans apparition de couleur, le sol. est acide ou neutre.

Pour *déterminer le degré d'acidité*, à 3 portions de sol (pesant autant de gr. que l'eau de chaux type contient de mgr. de CaO par cc.), on ajoute 50 à 60cc. d'eau dist. et des quant. variables d'eau de chaux étalon (10, 20 et 30cc. par ex.). On évapore au b.-m., transvase dans un verre d'Iéna avec 100cc. d'eau dist., laisse reposer une nuit en agitant, soutire 50cc. qu'on additionne de qq. gouttes de phénolphtaléine, et fait bouillir jusqu'à color. rose, on laisse réduire à 5cc.. Prenant alors comme guides les 2 portions des sols traités, dont l'une a été rendue alcaline par l'eau de chaux et dont l'autre est toujours acide, on prépare 3 portions fraîches de 10gr. chacune et l'on ajoute de l'eau de chaux comme précéd., mais en quant. variant seulement de 1 à 2cc.. On dessèche, reprend par 100cc. d'eau, laisse reposer, soutire et traite comme avant. La plus faible quant. d'eau de chaux qui donne la color. rose caractéristique est l'équivalent de l'acidité du sol. — *Am. Soc.*, 1904, 26, nº 6, 637-62; Juin. Bureau of Chem., U. S. Dep. of Agriculture. (*L.*)

MATIÈRES ALIMENTAIRES ET FALSIFICATIONS

M. Siegveld, *Sur la recherche des falsifications du beurre par l'essai à l'acétate de phytostérine*. La phytostérine const. la partie insaponifiable des graisses végétales; l'aut étudie l'extr. de la phytostérine et de son acétate d'une série d'huiles; le rendement est de 0,545 % dans l'huile de navet, de 0,972 % dans l'huile de coton, de 1,054 % dans l'huile de sésame, de 0,184 % dans le beurre de coco, de 0,170 % dans la palmine. Le p. de fus. est de 138°,8 à 141°,8 C. pour la phytostérine, de 128°,3 à 136°,5 C. pour son acétate. La margarine devant renfermer de l'huile de sésame, la recherche et le dosage de la phytostérine permettent d'évaluer la falsification du beurre par la margarine; la méth. permet aussi en gén. le dosage des huiles végétales. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 7, 577-585; 15/5. Milchwirtschaftlich Inst. Hameln. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Tambon, *Nouvelle méthode d'analyse pour reconnaître la falsification des huiles*. Basée sur l'étude des acides gras liq. et solides. — *Rev. intern. falsif.*, 1904, 17, 46-48; Mars-Avril. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A.-L. Winton, *Examen miscroscopique de tourteaux de coton américains*. Dans les Etats intérieurs des Etats-Unis, on cultive principalement le *Gossypium herbaceum*, tandis que dans les Etats côtiers, on cultive le *Gossypium barbadense*, dont les tourteaux sont plus recherchés. Entre ces deux variétés, on constate les mêmes différences à peu près que VOELCKER (*Analyst*, 1903, 28, 261) avait trouvées pour les tourteaux de coton égyptiens et indiens. La meilleure farine de coton renferme 8,98 % d'eau, 6,18 % de cendres, 48,19 % de matières protéiques, 5,54 % de cellulose, 22,46 % de substances exemptes d'azote, 8,65 % de graisse. — *Analyst*, 1904, 29, 44-47; Février. New Haven, Conn., Etats-Unis, Connecticut Agricultural Experiment. Station. (*Willenz.*)

H. Stein, *Contribution à la connaissance de la farine de froment*. L'aut. étudie spécialement le gluten au point de vue de la panification. La farine semble contenir deux ferments spéciaux. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 7, 730-742; 15/6. Ober-Graeditz (Schlesien). (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Juckenack, *Le paragraphe 367 du Code pénal et les paragraphes 10 et 11 de la loi sur les denrées alimentaires du 14 mai 1879*. — *Z. Untersuch. Nahrungs.-u. G. Mittel*, 1904, 8, 4-10; 1/7, Berlin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

S. Grimaldi, *Sur une nouvelle falsification des pâtes alimentaires*. Dans quelques fabriques, on emploie l'anhydride sulfureux ou le bisulfite de sodium pour décolorer et conserver les pâtes alimentaires. On peut déceler cette falsification par la production d'hydrogène sulfuré lorsqu'on traite la pâte avec HCl et le zinc. — *Staz. sperim. agrarie*, 1904, 37, 374-382. Sienne. (*Rossi.*)

A. Juckenack et **R. Pasternack**, *Examen et appréciation des jus de fruits*. Données analyt. nombreuses et exposé de méth. concernant la dét. de la d., de l'extrait, des subst. min., de l'alcalinité, de la rotation, de la prés. éventuelle d'ac. malique et d'alcool. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 10-26; 1/7. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Juckenack et **H. Prause**, *Examen et appréciation des marmelades, des confitures, des gelées et de produits analogues de l'industrie des fruits*. — *Z. Untersuch. der Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 26-36; 1/7. (*A.-J.-J, Vandevelde.*)

A. Beythien, *Sur l'emploi d'acide sulfureux comme antiseptique, et sur l'état actuel des moyens d'appréciation des fruits séchés soufrés*. Ce soufrage n'est pas suffisant pour assurer la conservation des denrées; dans les fruits séchés, l'ac. sulfureux n'est que partiellement comb. au sucre, et la comb. se dissocie en sol. aq. L'aut. examine successivement l'ac. sulfureux dans le vin, le houblon et la bière, la viande, les conserves de fruits et de légumes. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 36-53; 1/7. Dresde. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W. Keys, *Sur la manière dont se comporte l'acide sulfureux dans les substances alimentaires*. La toxicité de l'ac. sulfureux et son pouvoir conservant dépendent des comp. auxquels il se trouve comb. Ce pouvoir toxique peut se dét. par la quant. d'iode nécessaire au dosage en sol. aq. — *Z. Untersuch. Nahrungs.-u. G. Mittel*, 1904, 8, 53-58; 1/7. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Juckenack et **R. Pasternack**, *L'appréciation de la teneur en œufs des pâtes aux œufs et des denrées alimentaires contenant des œufs.* L'aut. comp. les œufs frais avec les conserves de jaunes d'œufs dont beaucoup viennent de Russie et renferment de l'ac. borique; alors que la moyenne de l'ac. lécithine-phosph. comporte de 0,782 à 0,923 %, cette quant. atteint à peine 0,782 % pour les conserves en raison de la prés. d'une certaine quant. de blanc. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, **8**, 94-100; 1/7. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

R. Sendtner, *Examen et appréciation des pâtes aux œufs.* Le dosage doit être basé sur l'extrait éthéré et sur la quant. d'ac. lécithine-phosphorique; dans les recherches des colorants à base de tropéoline, il faut employer la méth. Schmitz-Dumont et rejeter la méth. Coreil. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, **8**, 101-110; 1/7. Munich. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

J.-H. Kastle et **Elias Elvove**, *Sur la réduction des nitrates par certains extraits de plantes et des métaux et l'effet accélérant de certaines substances sur le progrès de la réduction.* Le fait que les plantes sont capables de former des protéides avec les nitrates laisse penser que les nitrates doivent subir une réduction graduelle. Les aut. montrent que, dans la pomme de terre et certaines autres plantes, on trouve une ou plusieurs substances capables d'effectuer la réduction des nitrates en nitrites. Il a été trouvé en outre que la réduction a lieu plus rapid. à 40-45°; elle est augmentée par un accroissement de la quantité de nitrates présents et de la substance réductrice; elle est arrêtée par certains poisons et acides et accélérée spécialement par les alcools et les aldéhydes. Les extraits de plantes capables d'effectuer cette réduction perdent leur propriété quand on les chauffe à l'ébull. Il a été montré aussi que la réduction en présence d'accélérateurs est sujette, dans de telles conditions, à modifier ou altérer la réduction du nitrate par l'extrait de pomme de terre seul; il semblerait que l'effet de l'accélérateur est simplement d'accroître l'activité de l'extrait sans changement fondamental du cours de la réaction. Il existe un remarquable parallélisme entre le changement considéré et ceux produits par les ferments solubles. La question se pose de savoir jusqu'à quel point l'analogie est réelle. Le sujet n'est pas encore assez avancé pour répondre. Les aut. étudient ensuite l'action des accélérateurs sur la réduction des nitrates par des métaux, l'action de la chaleur sur le pouvoir réducteur du platine. l'influence des accélérateurs sur la réduction du nitrate par les alliages zinc-argent. — *Am.*, **1904**, **31**, n° 6, 606-641; Juin. (*E. Theulier.*)

Maurice Nicloux, *Etude de l'action lipolytique du cytoplasma de la graine de ricin.* Quand le cytoplasma seul en suspension dans l'huile subit l'action d'une t. croissante, on constate une résistance marquée à l'aide de la chaleur. En opérant de même, mais avec addition d'eau acidifiée, on reconnaît que l'élévation de t. favorise l'action saponifiante jusqu'aux environs de 35°; au-dessus de cette t. il y a retard, puis arrêt à 55°. Pendant toute la durée de la saponification, le cytoplasma reste comparable à lui-même, mais l'action des ac. gras et de la glycérine, produits de la réact., est retardatrice. Pour de petites quantités de cytoplasma agissant un temps très court, la quantité d'huile saponifiée est proportionnelle à la quantité de cytoplasma. Ces phénomènes et l'étude de la loi qui exprime la vitesse de saponification montrent le parallélisme entre le cytoplasma et les diastases. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1288-1290; [24/5*]. (*A. Granger.*)

Ed. Urbain et **L. Saugon**, *Sur les propriétés hydrolysantes de la graine de ricin.* La graine de ricin a une action hydrolysante générale; elle saccharifie, à l'état de repos, l'amidon, intervertit le saccharose; ces deux propriétés appartiennent au cytoplasma. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1291-1292; [24/5*]. (*A. Granger.*)

Maurice Nicloux, *La propriété lipolytique du cytoplasma de la graine de ricin n'est pas due à un ferment soluble.* Des expériences de l'aut. il résulte que l'agent lipolytique n'est pas un ferment sol. dans H^2O, et que H^2O enlève à l'agent saponifiant, et cela instantanément, son pouvoir hydrolysant dès que celui-ci n'est plus protégé par l'huile. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1352-1354; [30/5*]. (*A. Granger.*)

H. Labbé et **Morchoisne**, *Grandeur du besoin d'albumine dans le régime alimentaire humain.* Dans une expérience faite sur l'un des expérimentateurs, soumis à un régime végétal albuminoïde exclusif, on constate que l'on peut faire descendre impunément l'ingestion albuminoïde. L'excrétion azotée urinaire n'a jamais dépassé l'ingestion. La formation de l'urée et son élimination ont d'ailleurs suivi une marche parallèle à celle de l'Az total. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1365-1367; [30/5*]. (*A. Granger.*)

A. Archetti, *Sur les recherches de* M. E. Pollacci *sur l'acide sulfocyanique dans l'urine.* — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 239-242; Avril. (*Rossi.*)

Propriétaire-Gérant: George F. JAUBERT
IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE.

Fr.-J. Alway et **Ross-A. Gortner**, *Les poids moléculaires des composés nitrosés jaunes.* Les comp. nitrosés dans lesquels le groupe nitroso est attaché à un atome de carbone peuvent être divisés en trois classes, suivant la condition dans laquelle ils existent à l'état solide : 1° verte ou bleue, 2° incolore ou blanche, 3° jaune. La couleur bleue ou verte répond à la condition monomoléculaire, tandis que la forme blanche ou incolore est une caractéristique de la condition dimoléculaire. Le p-nitrosobenzaldéhyde, qui est jaune, possède un poids moléc. normal. Parmi les autres comp. nitrosés jaunes, les éthers p-nitrosobenzoïques montrent un poids moléc. normal; l'éther p-nitrosocinnamique, en solution vert jaunâtre, donne des chiffres corresp. à 50 °/₀ en condition monomoléculaire et 50 °/₀ en condition dimoléculaire; l'éther p-nitrosocinnamique, en sol. jaune, correspond à un état dimoléculaire. L'éther éthyl-m-nitrosobenzoïque existe à l'état monomoléculaire.— *Am.*, **1904**, **32**, n° 4, 400-403; Octobre. (*E. Theulier.*)

P. Groth, *La structure cristalline et sa relation avec la constitution chimique.* L'aut. définit la théorie la plus générale de la structure cristalline. En comparant les parentés polymorphes de deux subst. différentes, mais chimiquement semblables, on trouve que les limites de t. ou pression de la stabilité de plusieurs modifications ne sont pas les mêmes; par conséquent, la parenté entre la structure cristalline de deux subst. chimiq. identiques sera établie si leurs modifications corresp. peuvent être comparées; chaque comparaison chimico-cristallographique sera basée sur une étude de la parenté polymorphique. L'aut. rappelle le travail de TUTTON sur les sulfates et séléniates; malgré le changem. relativem. petit qui résulte du remplacement de K par Cs, Rb, AzH^4 dans les composés isomorphes, TUTTON a établi la relation qui existe entre le poids atomique du métal considéré et la structure cristalline, et son travail peut servir de base pour déterminer la relation mutuelle entre la structure cristalline et la substance chimique. Les subst. isomorphes possédant le pouvoir de former des mélanges homogènes, et dans ces mélanges les propriétés changeant avec la composition, il est incorrect de conclure que deux subst. sont isomorphes de l'examen des courbes de fusion et solidification de leurs mélanges. D'après KIPPING et POPE, les composés racémiques se comportent envers les antipodes optiques comme les composés moléculaires des mêmes, la structure cristalline étant un système combiné de deux systèmes énantiomorphes, tandis que les subst. pseudo-racémiques demeurent aux composés actifs dans la même relation que les substances polysymétriques. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 142-144; 16/9. (*Laurent.*)

F. Garelli et **F. Gorni**, *Nouveaux cas de solutions solides entre des composés organiques.* En employant le salol comme dissolvant pour des déterminations cryoscopiques, les aut. ont constaté des anomalies qui démontrent la formation de sol. solides avec les composés suivants, qui ont avec le salol des analogies de constitution : benzoate de phényle, monosalicylate de résorcine et d'hydroquinone, salicylamide. Le benzoate de phényle forme des solutions solides avec la benzanilide et le salol.

Les aut. ont aussi constaté la formation de sol. solides entre bromoforme et bromure d'antimoine. — *G.*, **1904**, **34**, [II], 101-113; 30/8 : [10/4]. Ferrara, Lab. chim. de l'Univ. libre. (*Rossi.*)

A.-J.-J. Vandevelde et **C.-E. Wosteels**, *Contribution à l'étude de la vitesse réactionnelle des actions chimiques* (2ᵉ *comm.*). Vitesse de la réaction de substit. du cuivre par le zinc à div. temp. Au début de la réaction, les sol. aq. prés. le max. de vitesse; les liq. alcooliques prés. une réaction plus sens. à la fin de la réaction à mesure que la conc. alcool. augm. Au cours de la préc., il se forme en même temps que du cuivre du sulfate basique de zinc. Les aut. décrivent une méth. graphique basée sur la constr. d'une abaque, destinée à remplacer les calculs dans la dét. du coeff. de vitesse réactionnelle. — *Handelingen 7 Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congres, 1903*, **1904**, **7**, 256-297. Gand. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Sydney Young, *Sur quelques propriétés des liquides purs.* L'aut. énumère les différents travaux qui ont été faits sur la détermination des points d'ébull. des composés organ. homologues et propose de remplacer les formules de WALKER et RAMAGE. Il propose la formule $\Delta = \frac{144,86}{T^{0,0148\sqrt{T}}}$, où Δ est la différence de point d'ébullition entre un carbure paraffinique et son homologue voisin plus élevé. La formule semble s'appliquer à n'importe quel éther qui contient au moins 5 atomes de C dans le radical (l'erreur moyenne trouvée par 40 valeurs de Δ est $+0°,93$), et cette erreur diminue avec le nombre des at. de C. Cette formule est aussi probablement applicable aux acides gras élevés, cyanures, cétones et composés nitrés.

1. Les extraits paraissant dans le *Répertoire* étant sans exception rédigés spécialement à son usage, leur reproduction *même avec indication de source*, est interdite.

Comparaison des volumes moléculaires. KOPP et SCHRÖDER basent leur méthode sur l'accroissement constant de chaque vol. moléc. par chaque addit. de CH^2. Ils comparent les vol. moléc. des composés à leur point d'ébull. sous pression normale. TRAUBE fait la comparaison à une t. commune 15°. Quoique le problème ne soit pas encore résolu, la méthode TRAUBE donne de meilleurs résultats que celle de KOPP. L'aut. fait la comparaison des pts d'ébull. à une série d'égales pressions; il étudie les propriétés des mélanges, etc.; mais il n'a pu trouver une formule permettant de définir une loi. Il conclut que, pour déterminer la manière d'agir de subst. pures sous conditions différentes, ou pour trouver les relat. les plus simples entre les points d'ébull., vol. moléc. ou autres constantes physiques d'une série de subst., ou encore pour déterminer les mélanges et leurs propriétés, il sera convenable d'employer des subst. dont les moléc. ne sont pas susceptibles de s'associer à l'état gazeux ou liquide. — *Ch. N.*, 1904, 90, 97-102; 26/8. (*Laurent.*)

M.-C. Schuyten, *Contribution à l'étude de l'ionisation.* L'étude du chlorhydrate d'antipyrine et de ses sels doubles montre que l'on peut sép. les ions par voie physique. En extrayant par $CHCl^3$, on remarque que l'antipyrine se laisse sép. à l'état libre, d'autant plus que la dilution est forte. — *Handelingen 7 Vlaamsch Nat. en Geneesk Congres, 1903*, 1904, 7, 3-7. Anvers. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Harry-C. Jones et **Frederick-H. Getman**, *L'existence d'hydrates en solutions de certains non-électrolytes et la non-existence d'hydrates en solutions d'acides organiques.* On a trouvé que les électrolytes en général forment des hydrates de complexité plus ou moins grande avec l'eau. Les non-électrolytes ont été étudiés avec la méthode générale, la méthode par conductibilité n'étant pas applicable. La détermination du pt de cong. de sol. diluées fut employée. Les essais ont porté sur les alcools méthylique, éthylique et propylique normal, l'acétone, l'acétamide, l'urée, l'hydrate de chloral, le glycérol, le glucose, le fructose, la mannite, le lactose, le sucre de canne, les ac. acétique, oxalique, succinique, tartrique et citrique. Les aut. arrivent aux conclusions générales suivantes :

1° Des trente non-électrolytes étudiés, le glycérol seul montre quelque tendance à l'hydratation ou pouvoir de se combiner au solvant. Le glycérol se combine à l'eau dans les mêmes proportions que les électrolytes ternaires ou quaternaires.

2° Le sucre de canne et le fructose montrent aussi un pouvoir considérable de combinaison avec l'eau, mais il n'est pas du même ordre que celui de la glycérine.

3° L'alc. méthylique et l'alc. éthylique montrent aussi quelque pouvoir à se combiner à l'eau en sol.

4° Nombre d'électrolytes étudiés montrent une tendance marquée à subir une polymérisation en présence de l'eau.

5° Le fait que certains non-électrolytes se combinent à l'eau pour former des hydrates montre que les molécules aussi bien que les ions peuvent former des hydrates et laisse ainsi ouverte la question de savoir si c'est les ions ou les molécules qui se combinent à l'eau dans le cas des électrolytes.

6° Aucun des ac. organiques étudiés ne montre de tendance appréciable à se combiner avec l'eau en sol.

7° Quelques-uns des ac. organiques montrent une tendance marquée à subir une polymérisation en sol. aq. — *Am.*, 1904, 32, n° 4, 308-338; Octobre. (*E. Theulier.*)

Harry-C. Jones et **Frederick-H. Getman**, *Existence d'alcoolates en solutions de certains électrolytes dans l'alcool.* Après l'étude des électrolytes et non-électrolytes avec l'eau, les aut. envisagèrent les mêmes phénomènes avec d'autres solvants. Une étude des quelques travaux déjà faits avec l'alc. éthylique comme solvant, en employant la méthode du point d'ébull., indiquerait que certains électrolytes se comb. avec l'alc. quand ils sont en sol. dans l'alc. Un examen des courbes montre que l'élévation moléc. produite par les cinq électrolytes étudiés (NaBr, CdI, KI, AzH^4I et NaI) est plus grande à certaines dilutions que l'élévation mol. théorique dans l'alc. éthylique. Comme les grandes valeurs trouvées pour l'abaissement du point de congélation, ceci indique qu'une partie du solvant est combinée à la subst. dissoute. — *Am.*, 1904, 32, n° 4, 338-342; Octobre. (*E. Theulier.*)

J. Wade et **H. Finnemore**, *Influence de l'alcool humide et du chlorure d'éthyle sur le point d'ébullition du chloroforme.* Le chlorure d'éthyle abaisse le point d'ébull. du chloroforme. Incidemment des mélanges binaires de chloroforme et d'alcool, de chloroforme, et d'eau et un mélange ternaire de chloroforme, d'alcool et d'eau ont été isolés. — *Proc.*, 1904, 20, 163; 30/6, et *Soc.*, 1904, 85, 938-949; Juillet. Londres, Guy's Hospital chem. and pharm. Lab. (*Ed. Salles.*)

G. Ciamician et **P. Silber**, *Actions chimiques de la lumière* (III). Les expériences décrites dans ce mémoire ont été déjà publiées aux *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1903, [5], 12, [I], 235-242, et 1903, [5], 12, [II], 528-535. Voyez *Rép.*, 1903, 3, 323 et 1904, 4, 156. — *G.*, 1904, 34, [II], 129-152; 30/8 : [5/5]. Bologne. (*Rossi.*)

L.-A. Tchougaef, *Sur la couleur et les spectres d'absorption des composés organiques.* Les quinones et les α-dicétones absorbent surtout la partie réfrangible du spectre. — Les quinones ortho et para ont des types d'absorption bien distincts : dans les o-quinones, les bandes d'absorption sont bien nettes; il n'en est pas de même pour les p-quinones. Les o-quinones ont une limite d'absorption bien marquée du côté rouge du spectre; cette limite est, au contraire, fortement lavée chez les p-quinones.

Les comp. nitrosés ont une bande d'absorption dans le rouge extrême, qui se transforme souvent en l'absorption de tout un côté du spectre. — Ж., 1904, 36, 189. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

E.-C.-C. Baly et **C.-H. Desch**, *Spectres d'absorption ultra-violets de certains éno-tautomères.*

I. Acétylacétone et acétoacétate d'éthyle. Les courbes d'absorption de l'acétylacétone et de ses dérivés métalliques montrent une similitude de constitution. D'autre part, l'acétoacétate d'éthyle ne montre pas de bande d'absorption, tandis que son dérivé aluminé en présente une presque identique à celle du groupe de l'acétylacétone. Il résulte du travail qu'avec l'acétylacétone, l'acétoacétate d'éthyle et leurs dérivés métalliques, un état d'isomérisme dynamique existe dans la sol. causant la bande du spectre d'absorption et que sa persistance mesure le nombre de molécules et leur état de vibration. La mesure de la bande d'absorption serait ainsi une mesure de la réaction ayant lieu entre deux isomères en équilibre. — *Proc.*, **1904**, **20**, 157-158; 30/6, et *Soc.*, **1904**, **85**, 1029-1041; Juillet. Londres, University College, Spectroscopic Lab. (*Ed. Salles.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

Arthur Jacques, *Une règle chimique naturelle.* Les sels d'un grand nbre de métaux forment des composés avec AzH^3. Dans qq. cas, il semble que le métal est absorbé par le radical ammonium, tandis que dans d'autres la combinaison est purement intramoléculaire, c.-à-d. que le métal se combine directement avec AzH^3 sans action atomique directe entre le métal et Az. Un grd nbr. de métaux donnent des composés dans lesquels ils ont une fonction acide, tandis que dans d'autres ils se comportent comme une base. Un examen attentif montre qu'aucun métal ne donne à la fois de composés appartenant à ces 2 classes. Deux métaux seulem. semblent désobéir à cette loi, Zn et Au. Le 1er donne des zincates, tandis que son chlorure se combine à l'AzH^3. Les zincates se décomposent par ébull. et le composé de $ZnCl^2$ et AzH^3 n'existe pas formé en solut., de telle sorte que ce métal semble être situé entre les 2 classes et peut partager les propriétés de chacune d'elles. L'Au donne des aurates (Au fulminant, auquel on a qq. fois donné la formule (AzH Au)Cl; d'autres lui donnent la formule d'un aurate d'AzH^4). Malgré son exception à cette règle, on peut dire qu'il la suit assez pour rendre ce composé excessivem. instable. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 107; 26/8. (*Laurent.*)

W.-P. Jorissen, *Autooxydation et activation par l'oxygène.* — *Chemisch Weekblad*, **1904**, **1**, 789-799; 1/10. (Helder). (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Groschuff, *Etudes sur la solubilité des sels* (XIII). *Nitrates acides.* Les résultats sont consignés dans de nombreux tableaux faciles à consulter sur l'original. L'aut. examine le *trinitrate d'ammonium*, $AzO^3(AzH^4).2AzO^3H$; le *dinitrate* $AzO^3(AzH^4).AzO^3H$; le *trinitrate de potassium*, $AzO^3K.2AzO^3H$, et enfin le *dinitrate* corresp. $AzO^3K.AzO^3H$. Il arrive à cette conclusion que la solubilité du trinitrate d'Am dans l'eau et dans AzO^3H est plus faible, celle des autres au contraire plus forte que la solubilité des sels de K corresp. — *B.*, **1904**, **37**, 1486-1493; [31/3]. Phys. Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg. (*G. Laloue.*)

H.-W. Foote et **H.-S. Bristol**, *Sur la solubilité des chlorures de baryum et de mercure.* Les aut. montrent dans ce travail que les chlorures barytique et mercurique ne forment pas de sel double à 25°. Il existe une temp. de transition à 17°,2 environ, au-dessous de laquelle le sel $BaCl^2.3HgCl^2.6H^2O$ se forme. Le sel $BaCl^2.2HgCl^2.2H^2O$, décrit par Bonsdorf, ne se forme pas dans les conditions qu'il donne. La méthode de solubilité a été employée pour rechercher le sel double. — *Am.*, **1904**, **32**, n° 3, 246-251; Septembre. (*E. Theulier.*)

H.-W. Foote, *Sur la solubilité des chlorures et des nitrates de potassium et de baryum.* Le sel double de nitrate de K et Ba, $2KAzO^3.Ba(AzO^3)^2$, fut décrit récemment par Wallbridge. Les relations de solubilité ont été déterminées à 25° par la méthode de solubilité. Les sol. obt. étaient évaporées à siccité, puis pesées après légère ignition. Le résidu était dissous dans l'eau et le Ba déterminé comme sulfate; le nitrate de K était alors calculé. Les résultats obtenus montrent que le sel double peut se former à 25° dans des limites assez larges, en prenant des sol. renfermant de 15 à 27 °/₀ de nitrate de K et de 6 à 2 °/₀ de nitrate de Ba. Le sel ne peut pas être recristallisé; il dépose tout d'abord des cristaux de nitrate de Ba.

On n'a jamais préparé de sel double de chlorures de Ba et de K; les résultats de solubilité obtenus montrent qu'aucun ne se forme à 25°. Des résultats obtenus par Rüdorf sur la solubilité de mélanges de sels, il est très probable que les chlorures d'Am et de Na ne forment pas non plus de sels doubles avec le chlorure de Ba. — *Am.*, **1904**, **32**, n° 3, 251-253; Septembre. (*E. Theulier.*)

Alfred Stock, *Sur la solubilité de l'azote dans l'oxygène liquide.* L'aut. fait remarquer que l'absorption de Az dans O liq., décrite par Erdmann et Bedford (*B.*, 37, 1184), n'a rien qui doive surprendre et qu'elle était à prévoir depuis que l'on a montré que ces deux éléments, liquéfiés, sont miscibles en toutes proportions. De leur travail, Erdmann et Bedford ne peuvent pas conclure à une parenté entre O et Az, et la solubilité de Az dans O liquide ne constitue pas « un parallèle intéressant de la façon dont AzH^3 se dissout dans H^2O ». — *B.*, **1904**, **37**, 1432-1434; 31/3. I. Chem. Inst. Univ. Berlin. (*Lalone.*)

O. Ruff et **W. Plato**, *Sur la préparation et les propriétés physiques de quelques nouveaux fluorures.* Les aut. décrivent d'abord un procédé de prépar. de l'ac. fluorhydrique anhydre. Par act. de HF sur $TiCl^4$, ils ont obt. le *fluorure de titane* TiF^4, Eb. 284°, $D^{20} = 2{,}798$. Par l'act. de HF sur $SbCl^5$, on obt. d'une part le *pentafluorure d'antimoine*, SbF^5, Eb. 155°, $D^{22,5}$, $= 2{,}993$ (il forme un hydrate solide avec $2H^2O$); d'autre part, un mélange de tri et de pentafluorure $Sb^3F^{11} = SbF^5 + 2 SbF^3$, Eb. 390°, $D^{21} = 4{,}188$. Le *trifluorure* SbF^3 bout à 319°; $D^{20} = 4{,}395$. Enfin le *tétrafluorure*

d'étain SnF^4 s'obt. de la même façon; Eb. 750°; $D^{19} = 4,780$. — *B.*, 1904, 37, n° 3, 673-83 ; 20/2 : [25/1]. Berlin, I Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

A.-C. Christomanos, *Préparation du tribromure de phosphore*. En quelques lignes, pour se réserver la priorité, l'aut. fait connaître qu'en faisant réagir du Br pur sur du P jaune ordinaire, sous une couche de bzn., il a obtenu du *tribromure de phosphore* très pur, avec un rendement de 88 %. Il reviendra sur ce mode de préparation et sur les propriétés de cette combinaison. — *B.*, 1904, 37, 2883 ; [11/7]. Lab. Univ. Athènes. (*G. Laloue.*)

Alfred Coehn et **Stefan Jahn**, *Sur la réduction électrolytique de l'acide carbonique*. Par la détermination des courbes de décomposit., les aut. ont cherché à établir s'il y a en présence de CO^2 réduction par électrolyse. Ils trouvèrent que la forme de la courbe reste la même pour les solut. fortem. ac. de Pt, Pd, Ni, Co, Hg, que l'on sature ou non ces solut. avec CO^2. Mais avec CO^3NaH et SO^4K^2 le passage de CO^2, — lorsqu'on opère avec une densité de courant de 0,001 ampère par cm.² et à la temp. ord., — donne effectivement un prod. de réduction, ainsi que l'on peut s'en rendre compte par titration au moyen de MnO^4K. Le produit de la réaction est l'*acide formique*, caractérisé selon Lieben par transformat. en sel de Ba. On n'a pu constater la format. d'aldéhyde formique ni celle des autres comb. possibles. La réduction n'a lieu d'ailleurs que lorsqu'on se place dans certaines conditions ; ainsi la cathode doit être en zinc amalgamé et donne d'autant mieux le prod. de réduction qu'elle a plus souvent servi à la même électrolyse. Cependant il arrive que la propriété de la cathode de favoriser la format. du prod. de réduction disparaît brusquement et alors l'électrode devient inutilisable. Cette perte de propriété paraît être due à ce que la densité de courant indiquée a été accidentellement dépassée. Des solut. aqueuses de CO^2 pur donnent aussi de l'ac. formique, mais là le rend. est très mauvais. — *B.*, 1904, 37, 2836-2842 ; [28/6]. Inst. f. phys. Chem. Göttingen. (*G. Laloue.*)

J.-H. Kastle et **Claude Robert Smith**, *Sur l'oxydation de l'acide sulfocyanique et de ses sels par le peroxyde d'hydrogène*. L'oxydation du sulfocyanate d'ammoniaque par le peroxyde d'hydrogène donne du sulfate ac. d'ammoniaque et de l'ac. cyanhydrique. Quelques expériences préliminaires indiquèrent que la réaction se prêtait à des mesures quantitatives. Celles-ci furent faites par la mesure de l'accroissement de l'acidité de la sol. Le sulfocyanate d'ammoniaque ne fut pas employé à cause de la phtaléine prise comme indicateur. L'influence de petites quantités des substances suivantes sur le progrès de l'oxydation a été étudiée : $MnCl^2$, MnO^2, $AgAzO^3$, KCl, KBr, KI, $CuSO^4$, nitrate et acétate de cuivre, sulfate ferreux, chlorure mercurique et noir de platine. Trois séries d'exp. furent faites avec le sulfocyanate de potassium, le sulfocyanate de baryum et l'ac. sulfocyanique. L'acide sulfocyanique est plus rapidement oxydé que ses sels ; l'oxydation de l'ac. sulfocyanique et des deux sulfocyanates est accélérée par différentes subst., notamment par celles qui déc. le peroxyde d'hydrogène, et principalement par l'alun de chrome, le sulfate de cuivre et le nitrate et le sulfate ferreux. Un certain nombre d'exp. ont été faites pour déterminer l'ordre et la rapidité de la réaction. — *Am.*, 1904, 32, n° 4, 376-385 ; Octobre. (*E. Theulier.*)

David W. Horn et **Edytha E. Taylor**, *Sur quelques sulfates cuprammoniques*. Les aut. se résument ainsi :

1° Nous avons montré que la méthode de Frésénius et la « suggestion » de Küster et Thiel ne sont pas applicables dans la séparation quantitative de l'ac. sulfurique et du Cu. Nous avons décrit une méthode satisfaisante pour la sép. et la dét. de l'ammoniaque et de l'eau dans un mélange de vap. de ces deux corps. Les conditions dans lesquelles des résultats dignes de confiance peuvent être obtenus dans l'analyse complète des sulfates cuprammoniques ont été déterminées.

2° La préparation du sel $CuSO^4 + 4AzH^3 + H^2O$ a été décrite, et une méthode pour le sécher et le conserver dans une condition pure a été donnée. La comp. a été prouvée par une analyse complète. On a montré que d'autres produits décrits par Mallart et Bouzat ne sont que des mélanges. On a montré aussi que la méthode de sécher les sels cuprammoniques hydratés sur des bâtons d'hydroxyde de K et une petite quantité d'eau ammoniacale, employée par Kohlschütter, altère la comp. des sels.

3° Les prop. du sel pur et sec $CuSO^4 + 4AzH^3 + H^2O$ ont été étudiées et il a été montré que sa dissociation moléculaire avec perte de AzH^3 doit être très légère. Sa solubilité à 21° — 22° a été déterminée. L'action de AzH^3 sur le sel a été étudiée ; dans des conditions données, le remplacement de la moléc. d'eau dans le sel par une mol. d'ammoniaque, décrit par Latschinoff, n'a pas lieu sans d'autres réactions, produisant des produits mélangés.

4° Nous avons étudié la conduite du sel $CuSO^4 + 4AzH^3 + H^2O$ lorsqu'on le chauffe à 100°, 125°, 149°, 203°, 260°, et avons montré que dans tous les cas on avait des mélanges. Les composés chimiques définis : $CuSO^4 + 2AzH^3$ et $CuSO^4 + AzH^3$ décrits par Kane n'existent pas tels quels; s'ils sont formés, ils sont mélangés à d'autres produits.

Nous avons étudié la conduite du sulfate de Cu pentahydraté à 78°, 100°, 220° et 260° et avons montré que les produits de déshydratation sont des mélanges. L'action de l'ammoniaque sur le sulfate de Cu pentahydraté produit un mélange, et ceci est vrai aussi quand AzH^3 agit sur le sel $CuSO^4 + 4AzH^3 + H^2O$, même bien que les deux réactions aient lieu à t. ord. Nous pensons qu'un comp. sol. contenant à la fois de l'eau et du sulfate de Cu ne peut pas subir de changement, d'autres réactions entre ces deux constituants ayant lieu, sans donner naissance à des produits mélangés. Pour cette raison, les résultats des expériences dans lesquelles des composés hydratés solides du sulfate de Cu ont été chauffés, traités par un gaz ou transformés d'autres manières, sont sujets à caution. Le travail le plus récent auquel ceci s'applique est celui de Latschinoff.

5° Les propriétés des sol. aq. du sel $CuSO^4 + 4AzH^3 + H^2O$ ont été décrites ; elles montrent que le système $(CuSO^4 + 4AzH^3 + 4H^2O) + xH^2O$, comme on le trouve dans une sol. du sel, est dans une condition instable, commençant dès son existence à subir un changement qui continue pendant

longtemps et qui n'est pas complet dans quelques cas, tandis que le système reste homogène. Le changement qui résulte de la pptation de sels basiques est activé par l'enlèvement de l'AzH^3 et par une grande dilution. Le changement dans les sol. peut être suivi en tenant compte du fait que les sol. de sulfate cuprammonique titrées dans les acides donnent une réaction finale caractérisée par la formation d'un ppté permanent et que les sol. de sulfate de Cu sont pratiquement neutres au méthyl-orange. Les résultats obtenus dans cette direction ne permettent pas une interprétation suffisante. A cause des changements dans les sol. de ce sulfate cuprammonique qui continuent, très longtemps, les déductions d'un caractère général tirées des études des sol. aq. du sulfate cuprammonique doivent être considérées comme douteuses, excepté dans les cas où il a été montré que les mesures étaient faites après que l'équilibre avait été établi dans les solutions. Le travail le plus récent auquel ceci s'applique est celui de Dawson et Mc Cree et de Locke et Forssell. — *Am.*, **1904**, **32**, n° 3 ; 253-285 ; Septembre. (*E. Theulier.*)

H.-O. Jones, *Constitution du nickel-carbonyle.* L'aut. envisage différentes réactions de ce composé avec hydroxylamine, hydrazine ; il donne des gommes colorées qui se solidifient par abandon sous un exsiccateur. La formation de ces substances montre que le nickel-carbonyle peut réagir comme un composé cétonique. Il réagit sur les composés alkylés de l'iodure de Mg pour donner une huile foncée et une subst. solide qui contient Ni Mg I, décomposée par les acides en donnant un mélange de composés. Les composés obtenus avec les iodures aliphatiques ont été examinés, mais aucun n'a pu être isolé et identifié. Ils donnent des composés avec le bisulfite de Na, l'hydroxylamine, et sembleraient se comporter comme des cétones. Avec l'iodophénylmagnésium, le Ni-carbonyle donne naissance à un mélange de diphényle et benzoïne ; la formation de ce dernier semble permettre d'établir la constitution du nickel-carbonyle. On peut lui donner les constitutions :

```
   //C:O            /CO — CO
Ni=C:O     ou    Ni<        |
 ||\\C:O            \CO — CO
 ||
 C:O
```

La formation de la benzoïne s'explique plus facilem. avec cette 2e formule. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 144-145 ; 16/9. (*Laurent.*)

Hans et **Astrid Euler**, *Notes sur les combinaisons ammoniacales du platine.* 1° Le sel rouge brique que Grimm, en 1856, décrivit comme un sel double de chlorure de platine-ammonium et de AzH^4Cl, semble renfermer un groupe platine, puisqu'avec H^2O il fournit une poudre couleur d'ocre jaune, crist. et qui constitue le chlorure de chloroplatinidiamine (form. I) ; 2° Le chlorure de diplatosemidiamine de Cleve (1871) s'obt. directem. par act. de AzH^3 sur l'hydrure chloroplatinique ; 3° Dans la préparat. du sulfate neutre de la 1re base de Reiset à partir du sel acide double, il est nécessaire que l'on ajoute de l'AzH^3, car sans cela on observe la cristallisat. d'un autre sulfate acide, $[3Pt(AzH^3)^4SO^4, SO^4H^2, H^2O]$. La base libre possède la constitut. que représente la form. II où AzH^3 ne se trouve que partiellement sous forme de base substituée.

```
 ┌ Cl²        AzH³ ┐           AzH³       AzH³OH
 │    >Pt<         │ Cl             >Pt<
 │(AzH³)²     AzH³ │           AzH³       AzH³OH
 └      (I)        ┘               (II)
```

L'AzH^3 peut, dans plusieurs comb., jouer un rôle passif, et comme H^2O elle peut agir soit comme basique, soit comme non-basique. — *B.*, **1904**, **37**, 2391-2395 ; [3/6]. Högskola. Stockholm. (*G. Laloue.*)

Hydrologie, Etude des eaux.

Nicolas Knight, *Note sur l'adoucissement des eaux.* L'aut. a fait l'analyse de 500cc. d'eau contenant de la dolomie. Les matières solides contenues s'élèvent à 28,88 %, dont 12,47 % de $CaCO^3$ et 10,43 de $MgCO^3$. Il fait bouillir ensuite 500cc. de la même eau 5m., 10m. et 20m. ; le taux % des mat. minérales s'élève encore à 18,62 % avec 4,25 de $CaCO^3$ et 8,52 de $MgCO^3$. Le $CaSO^4$, auquel est due surtout la dureté, n'a pas changé, et l'enlèvement des carbonates tendrait à accroître la conc. en sulfate et par suite augmenterait la dureté. Les mêmes expériences, faites en pptant le Ca et Mg par l'eau de CaO, ont fourni 12,24 % de mat. solides sans diminuer $CaSO^4$. Les meilleurs résultats obtenus l'ont été par addition d'eau de CaO dans le rapport 1 à 6 ; elle donne un goût qui ne convient pas pour l'eau potable, mais ne gêne pas pour l'emploi dans les chaudières. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 93-94 ; 19/8. (*Laurent.*)

Métallurgie.

A.-A. Baïkof, *Etude des alliages de cuivre et d'antimoine et du phénomène de la trempe observé dans ces alliages.* Ce travail, beaucoup trop long pour être résumé, comprend : l'étude de la fusibilité des alliages de Sb et Cu ; l'étude de la dureté de ces alliages, mesurée par un procédé particulier : l'étude de la marche du refroidissement des alliages liquides et solides ; la détermination des forces électromotrices des alliages, et enfin l'étude de leur microstructure. Le Mém. est accompagné de 30 reproductions de photographies métallographiques. Voici quelques-uns des résultats les plus importants fournis par ces recherches.

La courbe des pts de fusion présente un maximum (681°) pour 61 % de Cu, c.-à-d. pour $SbCu^3$; un excès de Cu ou de Sb augmente la fusibilité ; pour 69 % de Cu, on a un alliage eutectique (628°), puis la courbe remonte jusqu'au pt de fusion de Cu. $SbCu^3$ est un comp. défini qui possède deux formes allotropiques ; cet alliage cristallise par solidif. sous la forme dite β, qui est stable jusqu'à 407° ;

à cette températ., elle se convertit en la forme dite α, en dégageant par gr. de matière $2^{Cal}.,5$. La dens. de β est 8,51 ; celle de α est 8,68. La transform. de $SbCu^3$ β en $SbCu^3$ α est analogue à celle du S prismatique en S octaédrique, mais elle est plus rapide. Pour conserver $SbCu^3$ à la tempér. ord. il faut, dès que l'alliage est solidifié, le refroidir brusquement en le plongeant dans l'eau, autrement dit le tremper. La modif. β forme avec Sb des sol. solides, des cristaux mixtes dont la comp. peut varier entre 61 % et 53,5 % de Cu. La forme α ne peut dissoudre Sb ; c'est pourquoi, par refroidissement, les alliages contenant plus de Sb que $SbCu^3$, les cristaux mixtes de β, se décomposent en $SbCu^3$ α et $SbCu^2$. $SbCu^2$ est un autre comp. défini dont l'existence avait été établie par Le Chatelier. $SbCu^2$ forme aussi des sol. solides avec Sb ; ces sol. ont un pt. eutectique à 524°. — L'existence des comp. définis $SbCu^3$ et $SbCu^2$ pouvant former avec Sb et Cu des sol. solides entre certaines lim. de comp. introduit des complications que l'aut. a su démêler ; on rencontre des phénomènes analogues à ceux que présentent les alliages de Fe et de C. — Ж., 1904, 36, 111-166. Saint-Pétersbourg, Institut des Ingénieurs des Voies et Communications. (*Corvisy*.)

ÉLECTROTECHNIQUE

F. Haber et **Bruner**, *L'élément au charbon est une chaîne à gaz tonnant.* L'étude des aut. se rapportent à l'élément Fe | NaOH fondu | C, où C se dissout en donnant une force approximative de $1^{v.}$; malgré les recherches de certains aut. on ignore le mécanisme de l'élément et les aut. l'ont étudié. Ils formulent comme suit le résumé de leurs observations : le fer dans la soude fondue devient passif par suite de la formation d'une couche d'oxyde. Le fer passif et le platine poli forment dans la soude fondue des électrodes d'oxygène bien définies, pour peu que la soude contienne un peu de manganate. Le fer actif et le charbon attaquable forment dans la soude fondue des électrodes d'hydrogène dont le potentiel est égal à celui de l'hydrogène à la pression atm. dans le même liquide fondu. Le formiate de Na et l'oxalate se dissocient dans NaOH fondu en Na^2CO^3 et H ; l'H formé est seul actif électriquement ; CO donne avec NaOH fondu Na^2CO^3 et H ; l'hydrogène dégagé est seul actif électriquement. — L'élément au charbon est une chaîne à gaz tonnant dont l'oxygène provient de l'air atmosphérique, tandis que l'hydrogène provient de l'action du charbon sur la soude fondue. — L'énergie de la chaîne de gaz tonnant dans NaOH fondu a été trouvée d'accord avec les valeurs connues de la décomposition de l'eau dans NaOH fondue humide. Le calcul exige que la tension de vapeur de H^2O sur NaOH soit extrêmement petite. — *Z. f. Electroch.*, 1904, 10, 697-713; 9/9 : [4/8]. Chemisch-technisches Institut der technischen Hochschule, Karlsruhe. (*O. Dony*.)

F. Förster et **A. Piguet**, *Sur le dégagement de l'oxygène à l'anode.* La tension minima de dégag. de l'oxygène sur une anode varie avec la nature de celle-ci (Coehn et Osaka, *Z. f. anorg. Chem.*, 34, 86) ; les tensions respectives pour différents métaux sont par ex. : Ni spongieux 1,28 v., Pt platiné 1,47 v. ; Pd 1,65, Pt poli 1,67 ; Au, 1,75 v. D'autre part, Förster et Müller (*Z. f. Electroch.*, 8, 515) ont observé que le potentiel d'une anode de Pt poli pendant l'électrolyse à intensité constante s'élève spontanément pour atteindre après un temps donné une valeur constante, supérieure à la tension minima de dégagement anodique. Les aut. du mémoire recherchent maintenant comment le potentiel d'une anode de nature variable change spontanément avec le temps dans un circuit électrolytique où l'intensité est maintenue constante. L'anode étudiée est accouplée avec une cathode de Pt platiné de grande surface dont le potentiel est constant ; les variations de la tension de bain mesurée exactement expriment alors les variations du potentiel de l'anode ; l'intensité fixe est 1 a. et la surface de l'anode 6 × $2,5^{cm.}$. Dans ces conditions, la tension anodique s'élève régulièrement en fonction du temps d'électrolyse jusqu'à une valeur constante, dont la connaissance numérique exacte est évidemment plus importante au point de vue pratique que celle des valeurs minima de décomposition de l'O étudiées par Cohen et Osaka. — Les tensions anodiques vraies d'électrolyse s'écartent en effet plus l'une de l'autre pour des anodes diverses que les tensions minima de dégagement ; au surplus, pour les gaz, les tensions de dégagement aux diverses intensités de courant ne sont point, comme pour les métaux, une fonction logarithmique simple de la densité de courant. — Le tableau suivant résume les résultats des aut. :

Matière de l'anode	Tensions minima de dégagement de O	Tensions nécessaires pour 0,033 a. par cm² dans $\frac{2}{1}$ n. KOH après 2 heures	Matière de l'anode	Tensions minima de dégagement de O	Tensions nécessaires pour 0,033 a. par cm² dans $\frac{2}{1}$ n. KOH après 2 heures
Ni poli........	1,35 v.	2,0	Pd poli........	1,65	2,45
Fe poli........	1,47	2,02	Pt poli........	1,65	2,92
Pt platiné.....	1,47	2,3			

Le Ni en sol. alcaline est l'anode sur laquelle l'O se décharge le plus facil. (le Co excepté) ; elle est aussi très constante ; le fer, qui se couvre d'oxyde pendant la marche, l'est beaucoup moins. Des graphiques donnent le potentiel en fonction du temps pour Pt, Ir, Pd, Fe, Ni en sol. alcaline et pour Pt, poli ou non, Pd, Ir en sol. acide. Dans la suite du mémoire, les aut. recherchent la cause de l'ascension spontanée du potentiel O sur les électrodes à surface polie, Pt, Pd. Ils croient, comme Haber, qu'elle est due à l'adhésion d'une couche gazeuse à la surface de l'électrode ; ce fait serait confirmé par la circonstance qu'elle se produit toujours et seulement sur les électrodes où a lieu un dégag. *gazeux primaire* et non pas s'il est secondaire, comme quand CO^2 se dégage par ex. dans l'électrolyse d'une sol. d'ac. oxalique, ou quand de l'I peu volatil se dégage à l'anode. — A haute températ.

les tensions des métaux divers se rapprochent : Pt poli à 99° = 2,5 v. au lieu de 2,92 à 15° ; Ni = 1,77 v. ; Fe = 1,89 L'écart de tension entre Pt et Ni était de 0,9 v. à 15° ; il tombe à 0,73 v. à 99°. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 714-721 ; 9/9 : [13/8]. Dresde, Electrochem. Lab. der Techn. Hochschule. (*O. Dony.*)

W. Kettenbeil et **C.-F. Carrier** jun., *Recherches sur l'électrolyse des chlorures alcalins au moyen de cathodes en fer arrosées de mercure.* GUREVITCH a pris un brevet dans ce but ; le mercure coule sur une plaque oblique en fer marquée de cannelures. Le fer aurait, pour l'amalgame de Na, un pouvoir d'adhérence très marqué, au point qu'un filet d'amalgame très mince, tombant sur une surface en fer immergée dans l'eau, s'étale sur le fer en une large traînée ; les cannelures ont pour objet de favoriser encore l'étalement en combattant l'effet de la tension superficielle de Hg. — On sait cependant que le fer se laisse difficilement amalgamer complètement et combien il rouille vite sous l'eau malgré l'amalgamation. De plus, GLASER, dans son étude sur le procédé SOLVAY-KELLNER (*Z. f. Electroch.*, 8, 552), a montré que les secousses à la surface du Hg sont très nuisibles en favorisant l'attaque de l'amalgame par le chlore. Les aut. ont donc étudié au laboratoire la marche du procédé GUREVITCH. L'aut. a confectionné une électrode cannelée en assemblant des aiguilles à tricoter par soudure, isolées de l'arrière par du ciment et retenues par deux bornes de fer, dont l'une non immergée et l'autre immergée dans du chloroforme destiné d'autre part à soustraire l'amalgame formé à l'action de l'électrolyse. L'aut. n'a pu qu'avec grand'peine amalgamer au préalable son électrode en fer ; une fois l'amalgamation bien complète, le jet de mercure s'étalait sur l'électrode, moins bien que ne dit le brevet GUREVITCH, mais d'une manière suffisante. L'aut. n'a pu du reste opérer avec les jets très minces qu'indique le brevet (1/3$^{mm.}$), mais bien avec des filets mercuriels de 1 à 2$^{mm.}$ de diamètre. La moindre interruption du Hg courant suffit pour détruire les effets de l'amalgamation. Les pertes de courant principales dans la manière d'opérer de l'aut. proviennent de ce que le mercure en coulant provoque un déplacement de l'électrolyte qui a pour résultat d'amener toujours du liquide frais à la cathode. Cet effet se fait surtout sentir quand on opère sans diaphragme et il est surtout notable parce que l'auteur a opéré avec une cathode fortement inclinée. Avec une densité de courant de 0,25 A par centimètre carré, le rendement n'est pas constant ; il le devient à partir de 0,38 A ; sans diaphragme, il oscille autour de 50 °/₀ ; avec, autour de 85 °/₀. Si l'arrosage de l'électrode est moins abondant, le rendement diminue, mais peu. Avec des électrodes de nickel qui s'amalgament mieux, le rendement s'élève, bien que la surtension en H soit plus grande que sur le fer. CARRIER continue les recherches de KETTENBEIL avec une électrode plus conforme à la description du brevet GUREVITCH : une plaque de fer à cannelures de 1$^{mm.}$ de large et séparées par des intervalles plans de 1,5$^{mm.}$; CARRIER lui donne aussi moins d'inclinaison, et il étudie l'influence de la densité de courant ; il confirme que la meilleure est entre 0,35 et 0,5 A. ; le rendement oscille alors entre 80 et 95 °/₀ ; donc il est un peu supérieur à celui de KETTENBEIL. La suppression du diaphragme, malgré l'adjonction d'un dispositif en verre destiné à diminuer le mouvement de l'électrolyte, fait tomber le rendement. Le mauvais rendement, dans ce cas, provient de l'écoulement rapide du mercure qui favorise l'attaque de l'amalgame par le chlore. — Sans diaphragme, un bon rendement ne saurait être atteint que si la surface mercurielle est en repos ou en mouvement très lent. L'aut. est ainsi d'accord avec GLASER et KETTENBEIL. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 561-568 : 5/7 : [27/5]. Institut für physikal. Chem. und Electroch. der Techn. Hochschule, Carlsruhe. (*O. Dony.*)

E. Paternò et **E. Pannain**. *Préparation électrolytique du cyanate de potassium.* D'après les exp. des aut. les conditions les plus favorables pour oxyder le cyanure de potassium et le transformer en cyanate à l'aide du courant électrique sont les suivantes : 1° Concentration des solutions, de 4-6 molécules-grammes par litre ; 2° présence d'une mol.-gr. par litre d'hydrate de potassium ; 3° force électromotrice de 4-6 volts ; 4° densité de courant à l'anode de 1-4 amp. par dm. carré ; 5° agitation de la solution par le moyen de l'anode. Dans ces conditions, on peut atteindre un rendement de presque 90 °/₀ de la théorie. — *G.*, **1904**, **34**, [11], 152-155 ; 30/8. Rome, Lab. chim. de la Santé publ. (*Rossi.*)

Albert Franck. *La préparation des sels calciques et sodiques de l'acide hydrosulfureux par électrolyse.* L'aut. rappelle qu'en 97, 98, 99, il a déjà publié des études sur ce sujet et par conséquent bien avant les récents mémoires de ELBS, qu'il se contente de compléter dans la note présente. Un grand vase poreux contient l'électrode de platine ; pour titrer, la méthode suivie par ELBS et BECKER pour la détermination de l'acide hydrosulfureux avec une solut. ammoniacale de cuivre et du carmin d'indigo comme indicateur ne donne pas de titrage net. — FRANCK a employé celle d'EKKER (*Rec. des travaux chimiques*, 13, 36-45). Le ferricyanure n'est réduit ni par SO^2 ni par $Na^2S^2O^3$, mais bien par l'ac. hydrosulfureux en sel ferreux ; comme indicateur, on emploie $FeSO^4$ et on titre avec $K^6Fe^2(CAz)^{12}$; une mol. de ce dernier oxyde une mol. d'ac. hydrosulfureux $H^2S^2O^4$. L'aut. indique les préparations suivantes : 1° $Na^2S^2O^4$ au moyen de $NaHSO^3$ conc. ou non avec diaphragme ; le $Na^2S^2O^4$ se décompose après peu de temps, si l'on n'emploie une sol. neutre de bisulfite. L'aut. est parvenu à obtenir des sol. à 30-40$^{gr.}$ $Na^2S^2O^4$ par litre. Il n'a pu obtenir ce sel solide et a essayé pour cela celle de CaS^2O^4 en partant de $CaH^2S^2O^6$, qu'il a pu électrolyser avec 60 à 70 °/₀ de rendement du courant et il a obtenu des aig. fines et soyeuses du sel calcique. — Il est instable ; pour l'obtenir à peu près pur, l'aut. lave le sel impur à l'eau, à l'alcool, à l'éther. ELBS n'a pu obtenir ce sel, faute d'avoir su préparer une sol. contenant 87$^{gr.}$ $CaH^2S^2O^6$ par litre, parce qu'il attribue faussement à ce sel une solubilité de quelques grammes au litre seulement, malgré l'existence de sol. commerciales de bisulfite calcique à 90$^{gr.}$ par litre. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 450-452 ; 8/7 : [8/6]. Charlottenburg. (*O. Dony.*)

F. Förster et **Coffetti**. *Sur l'électrolyse des solutions de sulfate de cuivre.* On peut faire passer un courant faible par une cathode de platine située dans une sol. de $CuSO^4$, à un potentiel inférieur

de 0,1v. à celui qui se développe dans le Cu métallique au contact de cette sol. Ce fait anormal s'explique : suivant HEIBERG par la décharge des ions cuivreux monovalents $\overset{+}{Cu}$, qui sont toujours présents dans $CuSO^4$ aq., suivant ABEL par la formation de ces mêmes ions $\overset{++}{Cu} + (+) \rightarrow \overset{+}{Cu}$; ce dernier phénomène peut avoir lieu jusqu'à réalisation de l'équilibre $2\overset{+}{Cu} \rightleftarrows Cu + \overset{++}{Cu}$, à la t. considérée. — L'hypothèse d'HEIBERG impliquerait donc la pptation du Cu métal. sur le platine, celle d'ABEL la simple réduction de $CuSO^4$ en Cu^2SO^4, laquelle peut s'accompagner en sol. *neutre* d'une pptation secondaire de Cu^2O. On peut avoir en effet : $Cu^2SO^4 + H^2O \rightleftarrows Cu^2O + H^2SO^4$, et en solut. acide $Cu^2SO^4 + H^2SO^4 + O = 2CuSO^4 + H^2O$. — En opérant sur des sol. neutres conc. et *chaudes* (70-90°) de $CuSO^4$ saturées de Cu^2SO^4, dans lesquelles la conc. en $\overset{+}{Cu}$ (ions cuivreux) atteint une valeur très supérieure à celle de la températ. ordinaire, les aut. ont pu obtenir sur une électrode de platine, maintenue à un potentiel inférieur à celui du Cu contre la solution, un dépôt exclusivement composé de Cu^2O ; en sol. acide, dans des conditions analogues, malgré une intensité mesurable du courant, le dépôt était nul sur le platine. — Les aut. auraient ainsi démontré directement l'exactitude de l'hypothèse d'ABEL. Il est singulier toutefois que, pour régler le potentiel de l'électrode de Pt par rapport à celle de Cu, les aut. aient cru devoir se servir d'une troisième électrode, électrode normale au cal.; en opérant ainsi, ils ont encouru des erreurs qui, étant donnée la valeur très petite du potentiel à mesurer, n'étaient peut-être pas négligeables ; l'emploi d'une électrode de comparaison hors le bain pouvait être supprimée de la manière la plus élémentaire et ces erreurs écartées. — Dans la suite du mémoire, les aut. montrent qu'à l'*anode* de Cu les phénomènes qui se produisent peuvent être également représentés par les trois réactions $Cu + (+) \rightleftarrows \overset{+}{Cu}$; $Cu + 2(+) = \overset{++}{Cu}$; $\overset{+}{Cu} + (+) = \overset{++}{Cu}$. La deuxième réaction prédomine quand la densité de courant anodique devient notable. — Les aut. discutent théoriquement l'influence de la tempér. et de la densité de courant sur ces trois réactions. — *Z. f. Electroch.*, 1904, 10, 736-741 ; 16/9 : [13/8]. Dresde, Electrochem. Lab. der Techn. Hochschule. (*O. Dony.*)

CHIMIE ORGANIQUE.

Chimie organique théorique.

I.-V. Egorof, *Détermination de la position de la liaison éthylénique dans les combinaisons non saturées.* L'aut. a montré que les carbures C^nH^{2n} non saturés et les acides de la série acrylique, traités par Az^2O^3 et Az^2O^4, donnent des produits d'addition $C^nH^{2n}Az^2O^3$ et $C^nH^{2n}Az^2O^4$ pour les carbures, et $C^nH^{2n-2}Az^2O^4$ pour les acides. Ces comp., chauffés à 150° avec HCl fumant, se divisent à l'endroit de la double liaison, ceux des carbures donnant des acides monobasiques et ceux des acides un mél. d'ac. monobasique et d'ac. bibasique. P. ex. l'hexylène (mél. des carbures à double liaison en 1-2 et 2-3) a donné les ac. acétique, butyrique et valérique. Cette réact. a été réalisée sur les ac. oléique, undécylénique et érucique. Toutefois la formation d'acides n'est possible que si les deux C unis par la double liaison sont de caractère secondaire : si l'un est tertiaire, on obtient une mol. de cétone et une mol. d'acide ; si les deux sont tertiaires, on a deux mol. de cétones. — Ж., 1904, 36, 201. Moscou, Institut agronomique. (*Corvisy.*)

M.-I. Konovalof, *Action de l'acide azotique étendu sur certains composés halogénés.* Chauffant divers carbures halogénés de la série grasse avec un excès de AzO^3H de dens. 1,075, l'aut. est arrivé aux conclusions suivantes : 1° les dérivés halogénés saturés réagissent avec AzO^3H ét. plus facilement que les carbures corresp. ; 2° les comp. halogénés primaires et secondaires donnent des dérivés nitrés ou des produits d'oxydation contenant les uns et les autres de l'halogène ; 3° les dérivés halogénés tertiaires (non aromatiques) perdent facilement l'ac. halohydrique sous l'influence de AzO^3H ét. et se convertissent en carbures saturés, qui à leur tour peuvent se nitrer. Cette propriété peut servir à reconnaître le caractère tertiaire des dérivés halogénés ; l'aut. s'en est servi pour le chlorhydrate de camphène et le chlorure de menthyle. — Ж., 1904, 36, 220. Kief, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

René Locquin, *Sur l'alcool isoamylique synthétique et l'alcool amylique du commerce.* L'aut. a préparé de l'alcool isoamylique synthétique en partant du chlorure d'isobutyle auquel il a appliqué la réact. de GRIGNARD. Sur le dérivé magnésien il a fait réagir le trioxyméthylène sec en milieu éthéré. Cet alcool amylique de synthèse bout à 129°,5-130°,5 sous 765mm., $D_4^0 = 0,823$. L'iodure d'amyle préparé avec cet alcool bout à 145-146° sous 765mm. ; le phényluréthane fond à 57-58°. Ces constantes diffèrent de celles qui ont trait à l'alcool amylique d'origine naturelle qui, comme on le sait, renferme un mélange variable d'alcool isoamylique proprement dit et d'alcool actif. L'aut. insiste sur la nécessité d'indiquer, quand on donne les constantes d'un produit contenant le radical amyle, s'il s'agit d'un radical amylique d'origine synthétique ou d'origine naturelle. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 599-601 ; 20/5. Paris, Lab. Chim. org., Fac. des Sciences. (*A. Granger.*)

M.-I. Konovalof et **N. Manevsky**, *Action de l'acide azotique sur les alcools* (III). Les aut. ont étudié l'action de AzO^3H faible sur le diméthylbenzylcarbinol $(C^6H^5.CH^2)(CH^3)^2COH$; ils ont chauffé cet alcool au b.-m. pendant plusieurs heures avec 4 fois son poids de AzO^3H de den. 1,075. en vase ouvert. Dans ces conditions, l'alcool tertiaire perd d'abord H^2O, puis éprouve l'oxydation ; il se forme de l'ald. et de l'ac. benzoïques, car l'action de AzO^3H s'exerce surtout sur le groupe hydro-

carboné uni directement à C^6H^5. On a trouvé aussi un peu d'un composé azoté qui est probablement un dérivé nitré tertiaire ; ce comp. réduit par Sn et HCl a donné une amine dont le chloroplatinate est crist. ; la composition de ce corps n'est pas encore établie. Mais la nitration s'exerce aussi sur le groupe CH^3, car il s'est formé une assez forte proport. d'un dérivé nitré primaire, qui doit avoir la formule $C^6H^5.CH : C\langle{}^{CH^3}_{CH^2AzO^2}$, liq. mobile, presque incol. ; $D^{20}_0 = 1,104$; $N^{20}_D = 1,15194$, s'unit vivement à Br ; fournit une amine $C^6H^5.CH : C\langle{}^{CH^3}_{CH^2AzH^2}$, dont le chloroplatinate est crist. — On a trouvé aussi du diméthylstyrolène $C^6H^5.CH : C(CH^3)^2$ qui a échappé à la nitration.

La séparation de H^2O par AzO^3H ét. paraît être générale pour tous les alcools tertiaires (les phénols exceptés). — Ж., 1904, 36, 224. Kief, Institut polytechnique. (*Corvisy*.)

M.-I. Konovalof, *Synthèse des alcools au moyen des composés organomagnésiens* (II). L'aut. a préparé qq. alcools tertiaires par la méthode de GRIGNARD :

Diéthylbenzylcarbinol $(C^2H^5)^2(C^6H^5.CH^2)COH$, inconnu jusqu'ici, par action de la diéthylcétone sur le comp. de Mg, chlorure de benzyle et éther : bon rend^t. Les propriétés seront décrites plus tard.

Méthyléthylbenzylcarbinol $(CH^3)(C^2H^5)(C^6H^5.CH^2)COH$; action de la méthyléthylcétone sur Mg, chlorure de benzyle et éther. Eb. 235-238° avec légère décomp. sous la press. ord. ; ne crist. pas à — 5° ; $D^0_0 = 0,9927$; $D^{20}_0 = 0,9754$; $N^{20}_D = 1,51817$.

Méthyléthylisoamylcarbinol $(CH^3)(C^2H^5)(C^5H^{11})COH$ non encore décrit ; action de l'éthylméthylcétone sur Mg, bromure d'isoamyle $[(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2Br]$ et éther. Le rend^t est 23 % de la théor. ; Eb. 174-176° ; $D^{16}_0 = 0,8286$; $N^{16}_D = 1,43256$; il se forme beaucoup de produits secondaires.

Traitant par l'œnanthol le comp. de Mg, C^2H^5Br et éther, l'aut. a obtenu l'éthylhexylcarbinol, alc. secondaire, $C^6H^{13}.CHOH.C^2H^5$; Eb. 195° ; $D^{20}_0 = 0,8195$. Il s'est formé aussi un alc. primaire, l'alc. heptylique norm., ainsi qu'une assez grande quant. de produits de condens. à p^{ts} d'éb. élevés.

Dans les synthèses avec le chlorure de benzyle, il se forme toujours une certaine quant. de dibenzyle et d'alc. benzylique ; on observe des faits analogues avec le bromure d'amyle ; avec le bromure et l'iodure de menthyle, il se forme toujours une certaine quant. de menthol. — Ж., 1904, 36, 228. Kief, Institut polytechnique. (*Corvisy*.)

Heinrich Biltz et **Ernest Küppers**, *Sur la décomposition thermique des deux dichloroéthanes*. Nous ne pouvons résumer ici ce long mémoire. Les précautions opératoires et les appareils se trouvent minutieusement décrits dans l'original. — *B.*, 1904, 37, 2398-2423 ; [28/5]. Chem. Lab. Univ. Kiel. (*G. Laloue*.)

I.-A. Tsélikof, *Sur la réaction entre les acides halohydriques et les éthers-oxydes*. L'éther sec $(C^2H^5)^2O$ saturé à froid de HBr se transforme quantitativement en C^2H^5Br, après un séjour de quelque temps à la températ. ord. — De même, l'éther mentho-éthylique donne dans ces conditions un mélange de bromure d'éthyle et de bromure de menthyle. — L'éther éthylique du bornéol gauche (Eb. 78° sous 14$^{mm.}$) absorbe avidement HBr à froid et forme des cristaux aciculaires de comp. $C^{12}H^{23}OBr$, qui se liquéfient à la températ. ord. en dégageant HBr ; l'eau les décomp. en l'éther primitif et HBr ; conservés en tubes scellés, ils se décomp. en bornéol et bromure d'éthyle. Ces crist. semblent avoir la structure ${}^{C^2H^5}_{C^{10}H^{17}}\rangle O\langle{}^{Br}_{H}$; ce serait un dérivé ononique, produit transitoire de la réact. des éthers-oxydes et des ac. halohydriques. — Ж., 1904, 36, 200. Moscou, Université. (*Corvisy*.)

H. Guillemard, *Sur l'éthylcarbylamine dibromée*. Pour préparer l'éthylcarbylamine dibromée on fait agir sur 5$^{gr.}$ d'éthylcarbylamine, dissoute dans 20 fois son poids d'un solvant tel que CS^2 ou $CHCl^3$ purs, 15$^{gr.}$ de Br dissous dans le même poids du même solvant. On lave ensuite à l'eau légèrement alcalinisée, sèche sur $CaCl^2$ et laisse évaporer sous une cloche. On a ainsi des cristaux mamelonnés, fumant à l'air en dégageant HBr. Dans le vide sec et à la lumière, ce composé se dissocie en ses deux composants. Ce corps fond à 50-55° et distille à 145-147°. Sous l'action de H^2O il se transforme en bromhydrate d'éthylamine. Quand on fait passer H^2S dans une solut. sulfocarbonique d'éthylcarbylamine dibromée, il se forme un ppté de bromure d'éthyldibromo-carbylammonium ; en même temps le liquide contient un liq. bouillant à 129-131°, l'éthylsénévol. En faisant agir HCl sur la solut. de l'éthylcarbylamine dibromée dans CS^2, on voit se former le chlorure d'éthyldibromocarbylammonium. L'iodure d'éthyle provoque une élévation de t. notable ; par dist. on isole un liq. huileux, décomposable, qui semble être l'iodure de diéthyldibromocarbylammonium. L'action de l'alcool est analogue à celle de H^2O. Les sulfures de Cu et Ag donnent à froid une éthylthioimide. AzH^3 et les amines agissent très vivement ; en opérant en solut. chloroformique avec AzH^3 il se ppte AzH^4Br et dans la liq., débarrassée de chlf., on extrait par un peu de H^2O un corps qui cristallise par refroidissement, F. 90-91°, sol. dans l'alcool, l'éther. chlf. et insol. dans bzn., peu sol. dans H^2O froide. Ces cristaux donnent avec HCl un chlorhydrate. La base peut être regardée comme une guanidine substituée en $\alpha\beta$ par le radical éthylcarbylamine et en γ par un groupement éthyle. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 605-610 ; 20/5. Paris, Ecole de médecine, Lab. de M. HANRIOT. (*A. Granger*.)

E. Roux, *Sur la mannamine, nouvelle base dérivée du mannose*. Mém. analogue publié aux *C. r.*, analysé *Rép.*, 1904, 4, 247. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 601-605 ; 20/5. (*A. Granger*.)

L.-A. Tchougaef, *Sur la préparation des composés xanthogéniques*. Certains alcools ne peuvent être transformés en comp. xanthogéniques par la méthode ordinaire, parceque par éb. prolongée sur Na ils s'isomérisent, se condensent ou se résinifient. On peut alors recourir aux procédés suivants :

1° Remplacer Na par K ; l'action est plus rapide et on diminue les chances d'isomérisation ou de condensation.

2° On obtient plus rapid. les comp. xanthogéniques des alc. primaires et secondaires en profitant de la propriété de ces alc. de déplacer les alc. tertiaires de leurs alcoolates. L'alc. tertiaire, qu'il est le plus commode d'employer, est l'hydrate d'amylène. Cet alcool bien desséché est dissous dans du toluène et porté à l'éb. avec Na ; au bout de qq. heures la dissol. est faite ; l'alcoolate se dépose en crist. par refroidissement. A la sol. bouillante on a ajouté du menthol, puis après on a traité par CS^2 et l'on a obtenu le comp. xanthogénique du menthol. On a opéré de même avec le bornéol gauche, l'alc. fenchylique, le géraniol ; les résultats ont été semblables. — Ж., **1904**, **36**, 192. Moscou, Université. (*Corvisy*.)

N.-D. Zélinsky, *Sur une réaction de formation des aldéhydes*. Faisant agir les comp. organomagnésiens de Grignard sur l'ac. formique, on obtient des aldéhydes :

$$H.C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + 2Mg\begin{matrix}\nearrow R\\ \searrow I\end{matrix} = H.C\begin{matrix}\nearrow R\\ (OMgI)^2\end{matrix} + RH \qquad H.C\begin{matrix}\nearrow R\\ (OMgI)^2\end{matrix} + 2H^2O = HC\begin{matrix}\nearrow R\\ (OH)^2\end{matrix} + 2MgI(OH)$$

$$H.C\begin{matrix}\nearrow R\\ (OH)^2\end{matrix} = H.C\begin{matrix}\nearrow R\\ \searrow O\end{matrix} + H^2O$$

Avec les comp. de Mg et des iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isobutyle, de phényle, on a préparé les ald. acétique, propionique, butyrique, isovalérique, benzoïque. La manipulation n'exige pas plus d'une demi-heure et peut se faire dans un cours. — Ж., **1904**, **36**, 194. Moscou, Université. (*Corvisy*.)

Hugo Kauffmann, *Contribution à la théorie des pseudo-acides*. L'aut. signale une erreur de calcul qui a échappé à von Zadwinsky (*B.*, 37, 2298) et qui a faussé certaines conclusions du travail de ce dernier. Il faut que les pseudo-acides montrent une hydrolyse normale. — *B.*, **1904**, **37**, 2468-2469 ; [15/6]. Lab. f. allgem. Chem. Stuttgart. (*G. Laloue*.)

W.-P. Jorissen et **L.-Th. Reicher**, *Accélération et ralentissement de l'oxydation de l'acide oxalique par l'oxygène et l'acide chromique*. Influence des catalyseurs. Au sujet de l'oxydation par l'ac. chromique, les aut. dét. l'ordre de la réaction ainsi que l'accélér. de l'oxydation de l'indigotine en prés. de l'ac. oxalique. — *Handelingen 7e Vlaamsch nat. en Geneesk. Congres 1903*, **1904**, 7, 69-80. Helder et Amsterdam. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

Fr. Fichter et **Max Goldhaber**, *Sur l'acide éthylmalique*. Par réduction de l'*éther éthyloxalacétique* $C^2H^5O^2C.CO.CH(C^2H^5).COOC^2H^5$ au moyen de l'amalgame de Al en solut. éth. humide (*B.*, **28**, 1325), on obt. l'éth. éthylmalique, $C^{10}H^{18}O^5$, sous forme d'huile. $Eb.^{12} = 133\text{-}135°$. La soude à 10 % saponifie cet éth. pour donner l'ac. *éthylmalique*, $HOOC.CH(OH).CH(C^2H^5).COOH$, qui crist. dans l'éth. de pétr. en prismes, F. 133-134° ; les sels de cet ac. sont peu caractéristiques. Par chauffage avec de l'aniline, il se forme de l'*éthylmalanile* (form. I) qui est en pet. aig., F. 142-143°, et en même temps très peu d'*éthylmalanilide*, $C^6H^5.AzH.CO.CH(OH).CH(C^2H^5).CO.AzH.C^6H^5$, qui crist. dans l'alc. égalem. en pet. aig. et qui fond à 203-204°. Lorsqu'on chauffe des quant. équimoléc. d'ac. éthylmalique et de résorcine avec un poids double de SO^4H^2 conc., jusqu'à ce qu'on commence à voir mousser le mélange, il se prod. une réact. violente qui donne naissance à

$$(I)\quad \begin{array}{l} C^2H^5 - CH — CO\searrow \\ \quad\quad\quad | \qquad\qquad\quad Az.C^6H^5 \\ \quad\quad\quad CH(OH).CO\nearrow \end{array} \qquad (II)\quad \begin{array}{l} HC = CH - C - CH = C.C^2H^5 \\ \quad | \qquad\qquad \| \qquad\qquad\quad | \\ HO.C = CH - C - O - CO \end{array}$$

de l'*α-éthylombelliférone* (forme II),qui cristall. dans H^2O en aig. F. 123-124°. Ses solut. aqueuses et sulfuriques possèdent une assez forte fluorescence bleu clair ; elle réduit la liq. de Fehling. Les aut. avaient préparé l'ac. éthylmalique dans l'espoir que par départ de H^2O et de C^2 ils arriveraient ainsi à l'obtention de l'ac. α-β-penténique ; cependant la distillat. n'a conduit qu'à des ac. bibasiques non saturés ; le prod. principal était alors l'ac. *méthylcitraconique*, dont la solut. aq., par ébullit. avec de l'aniline, donna le *méthylcitraconanile*, F. 108-109°. — *B.*, **1904**, **37**, 2382-2384 ; [28/5]. I. Univ. Lab. Basel. (*G. Laloue*.)

Bouveault et **René Locquin**, *Méthode générale de préparation des éthers acylacétiques et substitués*. En traitant par le méthylate de Na et l'iodure de CH^3 le C-butyrylacétate de CH^3, MM. Bouveault et Bongert ont obtenu les produits de dédoublement du méthylbutyrylacétylacétate de CH^3 : de l'acétate et du méthylbutyrylacétate de CH^3. Cette réact. est généralisable ; en partant d'un certain nombre de C-acylacétylacétates d'éthyle et d'iodures alcooliques, les aut. ont constaté que, dans tous les cas, on obtient ainsi directement les éthers acylacétiques α-substitués. Il n'est plus nécessaire de passer par l'intermédiaire des éthers acétylacétiques non substitués. Toutefois la méthode serait en défaut si une réact. secondaire due à un autre mode de dédoublement était possible.

Ces éthers acétylacétiques substitués sont incolores, mobiles et liquides, insol. dans les alcalis aqueux. Ils colorent plus ou moins en violet les solut. alcooliques de $FeCl^3$. Ils possèdent les propriétés classiques des éthers β-cétoniques. Saponifiés par les alcalis ou les ac. étendus, ils se décomposent en monocétone, CO^2 et alcool. Avec l'hydrazine, ils donnent des pyrazolones bisubstituées. Les derniers corps se préparent le mieux en ajoutant à 4 ou 5gr. d'éther β-cétonique un léger excès

d'hydrate d'hydrazine, puis une quantité d'alcool juste pour avoir une solut. homogène. On chauffe à reflux au b.-m. pendant 1h. environ et l'on étend d'eau. Par refroidissement, la pyrazolone cristallise. Ces pyrazolones peuvent être purifiées par cristallisation dans le bzn. bouillant. Elles sont altérables à l'air. Quand le poids molec. de l'éther β-cétonique en jeu est très élevé, les pyrazolones restent liquides; elles deviennent susceptibles de distiller dans le vide sans décomp. appréciable. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 588-593; 20/5. Paris, lab. de chim. org., Fac. des Sc. (*A. Granger.*)

René Locquin, *Sur quelques homologues des éthers butyryl et isovalérylacétiques.* En appliquant le mode opératoire indiqué précédemment par M. Bouveault et l'aut., on obtient, en traitant le C-butyrylacétate d'éthyle par l'iodure d'éthyle au sein d'alcoolate de Na, de l'éthylbutyrylacétate d'éthyle, Eb. 105-108°.13., mm$D_4^0 = 0{,}971$. Par l'hydrazine, il donne deux pyrazolones que l'on sépare par crist. fractionnée: les méthyl-3-éthyl-4-pyrazolone-5 et propyl-3-éthyl-4-pyrazolone 5. En remplaçant dans la réact. C^2H^5I par l'iodure de propyle, on arrive au dérivé propylé corresp., Eb. 10mm. 112-113°, $D_4^0 = 0{,}958$. Cet éther donne également une pyrazolone, la dipropyl-3: 4-pyrazolone-5. Avec l'iodure d'isopropyle, il y a une réact., mais cette réact. est faible; on a l'éther isopropylique, Eb. 14mm. 111°, $D^4 = 0{,}962$. L'iodure de capryle secondaire peut réagir également et donner un capryl (second.) butyrylacétate d'éthyle, Eb. 16mm. 166°, $D^4 = 0{,}934$. Ces éthers peuvent réagir également sur l'hydrazine en donnant des pyrazolones. L'aut. a également fait réagir le C-isovalérylacétylacétate d'éthyle, Eb. 11mm. 107°, $D^4 = 0{,}959$. Avec l'hydrazine, il donne l'isobutyl-3-éthyl-4-pyrazolone-5. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 593-595; 20/5. (*A. Granger.*)

René Locquin, *Sur quelques homologues des éthers caproyl et isocaproylacétiques.* L'aut., appliquant la méthode, décrite par lui et M. Bouveault comme *méthode générale de préparation des éthers acylacétiques et substitués*, aux C-caproylacétylacétate et C-isocaproylacétylacétate d'éthyle, a pu préparer les méthyl, éthyl et caproylacétates d'éthyle ainsi que le méthylisocaproylacétate d'éthyle. L'aut. a étudié aussi les pyrazolones corresp. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 595-599; 20/5. Paris, lab. chim. org., Fac. des Sc. (*A. Granger.*)

L. Tschugaeff, *Sur une série de combinaisons complexes de la succinimide.* (Communication préliminaire.) Lorsqu'à une solut. alcool. conc. de 1 mol. de chlorure de Cu et de 1 mol. 1/2 de succinamide on ajoute peu à peu AzH^3 aq. jusqu'à dissolut. du ppté qui se forme tout d'abord, puisqu'on laisse au repos, il se sépare des crist. r. ayant la composit. représentée par la form. I. Si, au lieu de AzH^3, on emploie différentes amines primaires telles que la méthyl, éthyl, propyl, isopropyl, allyl, ou benzylamine, on obtient des comb. complexes de constitut. tout à fait analogue (form. II) et qui possèdent égalem. une couleur rouge.

$$\text{(I)}\quad \left(\begin{matrix}CH^2.CO\\ |\\ CH^2.CO\end{matrix}\!\!>Az\right)^2 Cu.2AzH^3 \qquad\qquad \text{(II)}\quad \left(\begin{matrix}CH^2.CO\\ |\\ CH^2.CO\end{matrix}\!\!>Az\right)^2 Cu.2AzH^2R$$

La *comb. allylaminique*, $(C^4H^4O^2Az)^2Cu.2C^3H^5.AzH^2$ est en aig. stables, brill.; peu sol. dans H^2O et dans l'alc. Le dérivé de la *benzylamine corresp.*, $(C^4H^4O^2Az)^2Cu.2C^6H^5.CH^2.AzH^2$ est encore moins sol. De même les imides phtalique, glutarique et dibromomaléinique donnent avec $CuCl^2$ et AzH^3 des comb. complexes de couleur rouge. Lorsqu'on opère en solut. aq. et qu'on emploie le moins possible de AzH^3 ou d'amines, on obt. une autre série de dérivés complexes de la succinimide, dont la couleur varie du bleu au bleu violet. Le dérivé obtenu avec AzH^3 (form. III) crist. dans l'eau en prismes bleu foncé; ces cristaux, traités en solut. aqueuse par l'allylamine, se transforment en la comb. allylaminique rouge décrite ci-dessus.

La *comb.* obtenue avec *la méthylamine* (form. IV) est en cristaux violets et se comporte de façon analogue.

$$\text{(III)}\quad \left(\begin{matrix}CH^2.CO\\ |\\ CH^2.CO\end{matrix}\!\!>Az\right)^2 Cu.AzH^3.3H^2O \qquad\qquad \text{(IV)}\quad \left(\begin{matrix}CH^2.CO\\ |\\ CH^2.CO\end{matrix}\!\!>Az\right)^2 Cu.CH^3.AzH^2.3H^2O$$

Lorsqu'on remplace $CuCl^2$ par du chlorure de Ni, on obtient avec les amines des dérivés de la succinimide jaunes; enfin avec la succinimide, le $CuCl^2$ et KOH, on obt. des comb. crist. de couleur r. brique. — L'aut. poursuit l'étude de ces composés. — *B.*, **1904**, **37**, 1479-1481; [2/4.] Chem. Lab. d. bakter. Inst. d. Univ. Moskau. (*G. Laloue.*)

Carl Bülow, *Sur la phénylhydrazide de l'hydrazide de l'acide oxalique et sur ses dérivés.* — *B.*, **1904**, **37**, 2424-2428; [10/6.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen. (*G. Laloue.*)

Henry L. Wheeler et **George S. Jamieson**, *Recherches sur les pyrimidines: 2-oxy-4: 6-diaminopyrimidine.* Les pyrimidines décrites dérivent de l'ac. 2-thiobarbiturique. L'objet principal était d'arriver à la 2-oxy-4: 6-diaminopyrimidine. Puisque les dérivés de la pyrimidine obtenus jusqu'à présent des ac. nucléiques ont un atome d'oxygène en position (2), il est probable qu'un dérivé diaminé serait de même constitution. Il y a seulement deux oxydiaminopyrimidines qui remplissent ces conditions: la 2-oxy-4: 6-diaminopyrimidine (I) et la 2-oxy-5: 6-diaminopyrimidine (II):

$$\text{(I)}\quad \begin{matrix} Az & = & C & - & AzH^2 \\ | & & | & & \\ OC & & CH & & \\ | & & | & & \\ HAz & - & C & - & AzH^2 \end{matrix} \qquad\qquad \text{(II)}\quad \begin{matrix} Az & = & C & - & AzH^2 \\ | & & | & & \\ OC & & C & - & AzH^2 \\ | & & \| & & \\ HAz & - & CH & & \end{matrix}$$

Les essais pour préparer (I) portèrent sur l'ac. thiobarbiturique; traité par l'éthylate de sodium et l'iodure de méthyle en sol. alcoolique, on obtient la 2-méthyl-mercapto-4: 6-dioxypyrimidine; ce dérivé, chauffé avec PCl^5, donne la 2-méthylmercapto-4: 6-dichloropyrimidine, laquelle chauffée avec l'am-

moniaque alcoolique donne la 2-mercapto-5-chlorocytosine; par la chaleur, le mercapto se dégage et on obtient la 2 : 4 : 6-triaminopyrimidine. La 2-mercapto-4-chlorocytosine fut alors convertie en 4-chlorocytosine par ébul. avec HCl; chauffée avec l'ammoniaque alcoolique, on n'obtient pas comme produit principal la 2-oxy-4 : 6-aminopyrimidine. On trouve enfin que la 2-oxy-1 : 6-diaminopyrimidine pouvait être ob. facil. en partant de la 2-thio-4 : 6-diaminopyrimidine, obtenue par Traube par condensation du nitrile malonique avec la thio-urée; cette subst. traitée par l'iodure de méthyle donne un dérivé d'addition qui, traité par l'ammoniaque, puis par ébull. avec HCl, donne la 2-oxy-4 : 6-diaminopyrimidine. Si la réaction avec HCl est continuée, ce dernier comp. est converti entièrement en ac. barbiturique. — *Am.*, **1904**, **32**, n° 4, 342-357; Octobre. (*E. Theulier.*)

D. Vorlænder, *Bistriphénylméthyle et hexaphényléthane.* Les relations entre ces deux composés sont presque les mêmes que celles qui existent entre les hydrohaloïdes des cétones non saturées colorés et blancs. La description des différents hydrohaloïdes (I et II) de Vorlaender et Mumme (*B.*, **36**, 1479) corresp. à celle des 2 hydrocarbures, dont l'isomérie offre d'ailleurs un nouvel exemple *d'isomérie d'addition* (voyez aussi *B.*, **36**, 3528 et **37**, 1644):

(I) $[(C^6H^5)^3C]\ [C(C^6H^5)^3]$ (II) $(C^6H^5)^3C.C(C^6H^5)^3$

qui ne se distingue des exemples donnés jusqu'ici que par l'égalité des mol. additionnées (les 2 mol. de triphénylméthyle) et par l'addition entre un hydrocarbure et C. La publication de ce mémoire est motivée par une communication que Gomberg (*B.*, **37**, 2047) a faite récemment. — *B.*, **1904**, **37**, 2397; [14/6]. (*G. Laloue.*)

C. Loring Jackson et **J.-F. Langmaid**, *Sur certains dérivés du 1 : 3 : 5-triiodo-2 : 4-dinitrobenzène.* Le triiododinitrobenzène est converti à chaud par l'éthylate de soude en éther dinitrorésorcine diéthylique $C^6H^2(OC^2H^5)^2(AzO^2)^2$, par remplacement de deux atomes d'iode par des groupes éthoxyles et par H; la réaction corresp. avec le tribromodinitrobenzène est analogue comme résultats. Le pt. de f. de l'éther dinitrorésorcine diéthylique obtenu avec le dérivé bromé est 133°, celui du comp. obtenu avec le dérivé iodé est seulement de 130°. Avec l'éther malonique sodique, il se forme un éther monoiododinitrophénylmalonique $C^6H^2I(AzO^2)^2CH(COOC^2H^5)^2$, correspondant exactement à $C^6H^2Br(AzO^2)CH(COOC^2H^5)^2$ fait dans les mêmes conditions avec le tribromodinitrobenzène; avec le brome, le dérivé obtenu est le principal produit de la réaction tandis qu'avec le dérivé iodé ce n'est qu'un dérivé secondaire, le produit principal est le diiododinitrobenzène; il n'a pas été trouvé de cas dans lequel le chlore a été remplacé par H sous l'influence d'un alcoolate ou d'éther malonique sodique. Avec le méthylate de soude la conduite du triiododinitrobenzène est particulière: le produit principal est le triiodonitroanisol $C^6.HI^3AzO^2OCH^3$, tandis qu'avec le tribromodinitrobenzène la réaction a lieu dans le même sens qu'avec l'éthylate de Na; les produits principaux sont $C^6HBr\ (OCH^3)^2(AzO^2)^2$ et $C^6H^2(OCH^3)^2(AzO^2)^2$. Une petite quantité d'une autre substance fut obtenue; d'après une seule analyse ce serait $C^6HI(OCH^3)^3AzO^2$, et elle montrait une similitude avec le premier des comp. bromés ci-dessus; il y en avait trop peu pour la caractériser. Un comp. analogue au triiodonitroanisol est formé à partir du tribromodinitrobenzène par l'action de l'éthylate de soude, mais la proportion est seulement de qq. pour cent. Le tribromotrinitrobenzène montre de semblables remplacements de groupes nitrés avec l'éthylate de sodium, il donne du tribromodinitrophénétol ou l'éther diéthylique tribromonitrorésorcine. L'explication la plus probable de cette différence entre le tribromodinitrobenzène et le triiododinitrobenzène est que l'iode est retenu plus fortement par le carbone du noyau benzénique que le brome, de sorte que le groupe nitré offre moins de résistance au remplacement que l'iode. Dans quelques exp. sur l'action de l'éther malonique sodique sur le triiododinitrobenzène, on obtint une substance fondant à 182° qui se montra être un comp. d'addition de deux mol. de diiododinitrobenzène avec une de triiododinitrobenzène. — *Am.*, **1904**, **32**, n° 4, 297-308; Octobre. (*E. Theulier.*)

Frédéric Reverdin, **Aug. Dressel** et **Ern. Delétra**, *Sur le chlorodinitrotoluène $C^6H^2CH^3Cl.(AzO^2)^2$ 1 : 3 : 4 : 6 et le chlorotrinitrotoluène $C^6H.CH^3.Cl.(AzO^2)^3$ 1 : 3 : 2 : 4 : 6.* Les aut. ont préparé les dérivés suivants du chlorodinitrotoluène 1 : 3 : 4 : 6 déjà décrit précédemment: oxyphényldinitrotolylamine, dérivé acétylé, oxydichlorophényldinitrotolylamine, méthoxyphényldinitrotolylamine, p-aminophényldinitrotolylamine. En soumettant le chlorodinitrotoluène à l'action d'un mél. de H^2SO^4 et $HAzO^3$, vers 150-175°, il se forme du chlorotrinitrotoluène. De ce dernier corps on a préparé les dérivés: phényl-2' : 4' : 6'-trinitrotolylamine, 4-tolyl-2' : 4' : 6'-trinitrotolylamine, 4-oxyphényl-2' : 4' : 6'-trinitrotolylamine, 4-amidophényl-2' : 4' : 6'-trinitrotolylamine. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 631-635; 30/5. (*A. Granger.*)

Frédéric Reverdin et **Aug. Delétra**, *Dérivés chloronitrés et nitrés de la 4-oxy-2'-4'-dinitrodiphénylamine.* Quand on essaie de chlorer et oxyder simultanément la 3-nitro-4-amino-2' : 4'-dinitrodiphénylamine, base qui fait l'objet de la *D. R. P.*, 110.360 des Farbwerke Hœchst, on obtient une trichloroquinonediphénylimide, F. 211°, et un dérivé tétrachloré. Cette opération a donc donné lieu à l'élimination du groupe nitro. Pour obtenir les dérivés chloronitrés que les aut. espéraient obtenir tout d'abord, il a fallu recourir à la nitration des chloracétoxydinitrodiphénylamines. En introduisant peu à peu 1p. de 3-chloro-4-acétoxy-2' : 4'-dinitrodiphénylamine, F. 156°, dans 2 p. de $HAzO^3$ à 46° B. et opérant entre 5° et 10°, on obtient un dérivé mononitré, F. 177,5-178°, après cristallisations dans l'acétone. C'est une nitro-3-chloro-4-acétoxy-2' : 4'-dinitrodiphénylamine. En partant de la 2-chloro-4-acétoxy-2' : 4'-dinitrodiphénylamine, F. 170°, nitrée comme plus haut, on arrive à un dérivé mononitré, F. 134°,5. La 3 : 5-dichloro-4-acétoxy-2' : 4'-dinitrodiphénylamine nitrée de même, mais entre 20° et 30°, donne également un dérivé mononitré, F. 177°,5. En nitrant l'acétoxydiphénylamine on a un dérivé dinitré, F. 161°. Les aut. décrivent également dans leur mém. la préparation et les propriétés des éthers p-toluènesulfoniques de l'oxydinitrodiphénylamine, F. 178°,5, de l'oxydini-

trodiphénylamine dinitrée, F. 189°,5, et du dérivé dinitré de l'éther dinitrophénylique de l'oxydinitrodiphénylamine, F. 233°. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 637-641; 20/5. (*A. Granger.*)

G. Schultz, G. Rohde, et **F. Vicari,** *Sur la constitution de l'o-tolidine.* On n'a pas encore prouvé l'exactitude de la form. de constitut. ci-contre de l'ortho-tolidine, préparée en partant de l'o-nitrotoluène, quoique son mode de format. et ses propriétés semblent rendre cette exactitude

(I) AzH^2–$C_6H_3(CH^3)$–$C_6H_3(CH^3)$–AzH^2 (II) CH^3–C_6H_4–C_6H_4–CH^3

certaine. Les aut. la démontrent aujourd'hui; ils ont constaté en effet que l'hydrocarbure obtenu en partant de l'o-tolidine, à l'aide de la combin. hydrazinique, possède la form. (II) car il est identique au ditolyle que l'on prépare au moyen du m-iodotoluène et de Na. Ces deux composés sont non seulement identiques dans leurs propriétés physiques, mais encore, par nitration, ils donnent naissance au même dérivé dinitré, F. 228°. L'o-tolidine, dérivant de l'o-nitrotoluène possède donc bien la constitution admise jusqu'ici. — *B.*, **1904**, **37**, 1401-1402, [28/3]. Org. Chem. Lab. der Techn. Hochschule, München. (*G. Laloue.*)

Ernest Erdmann, *Produits d'oxydation de la p-phénylène-diamine* (1). Dans ce premier mémoire, l'aut. rend compte des résultats de l'action à froid de MnO^4K sur la base. Lorsqu'on fait couler peu à peu une solut. aqueuse de MnO^4K à 1 % dans une solut. de p-phénylène-diamine, il y a aussitôt décoloration, même à fr., la moléc. de diamine est décomposée; l'Az est en majeure partie transformé en AzH^3, le reste de l'Az concourt à la format. de HCAz. La quantité de AzH^3 formé peut atteindre 91 % de la théorie; la quantité HCAz au plus 2 %. Sous toutes réserves l'aut. indique qu'il est possible que la toxicité de la p-phénylène-diamine trouve son explication dans cette format. d'ac. cyanhydrique par oxydation. L'aut. appuie cette conception sur des expériences entreprises avec le sang d'animaux intoxiqués au moyen de p-phénylène-diamine; ce sang donne la réaction au papier gaïac-sulfate de Cu. — L'oxydation à froid décrite ci-dessus donne encore naissance à CO^2 et à de l'ac. oxalique. — *B.*, **1904**, **37**, 2776-2780; [30/6]. Univ. Lab. für angew. Chem. Halle a. S. (*G. Laloue.*)

Hans Bucherer, *Sur la ω-cyanodiméthylaniline.* Ce composé, $C^6H^5.Az(CH^3).CH^2.CAz$, que St. Warunis et F. Sachs (*B.*, **37**, 2636) préparèrent en faisant agir à 100° la méthylaniline sur le formaldéhyde-cyanhydrine, a été obtenu par l'auteur de la façon suivante : on chauffe une solut. aqueuse de 134gr. d'oxyméthylsulfonate de Na, $OH.CH^2SO^3Na$, avec 107gr. de méthylaniline, jusqu'à ce que le liquide soit devenu limpide, puis on ajoute 65gr. de KCAz. Le nitrile qui se sépare sous forme d'huile est transf. par action de SO^4H^2 conc. froid en *l'amide* $C^6H^5.Az(CH^3)CH^2.CO.AzH^2$ (F. 160° environ). La saponification de ce prod. au moyen de HCl conc. (temp. du b.-m. bouillant) a conduit à l'obtention du chlorhydrate de la *méthyl-phénylglycine* de forme cristalline caractéristique. — *B.*, **1904**, **37**, 2825; [11/7]. Lab. f. Farbenchem. u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule. Dresden. (*G. Laloue.*)

Bodroux, *Nouvelle méthode de préparation des anilides.* En ajoutant une amine à une solut. de MgI^2 refroidi ou en faisant réagir Mg, en présence d'oxyde d'éthyle, sur un mél. moléculaire de CH^3I et d'amine, on arrive au composé R.AzH.Mg.I. On fait alors tomber dans la liqueur qui contient cet organo-magnésien une demi-mol. de l'éther sel sur lequel on veut opérer. Il y a réact. énergique. Une fois la masse revenue à la t. du laboratoire, on la traite par HCl étendu. L'éther surnageant est lavé, décanté, évaporé et l'anilide reste. Cette méthode appliquée à quelques amines : aniline, β-naphtylamine, orthotoluidine, paratoluidine, en présence de formiate, acétate, propionate, benzoate d'éthyle et salicylate de méthyle, a donné une série d'anilides avec un rendement presque théorique. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1427-1429; [6/6]. (*A. Granger.*)

P. Freundler, *Sur l'isomérie de la dibenzanilide.* Il n'existe qu'une seule dibenzanilide, F. 163-164°. La dibenzanilide de M. Higgin, obtenue en chauffant de l'ac. benzoïque et de l'isosulfophényle, n'est qu'une benzanilide. On prépare aisément la dibenzanilide en chauffant au b.-m. 10gr. de benzanilide sèche avec 10gr. de chlorure de benzoyle et 25gr. de pyridine, pendant 4h. Le produit ppté par H^2O est lavé avec Na^2CO^3 dilué et recristallisé dans l'alcool. En opérant comme Gerhardt, c.-à-d. en faisant agir le chlorure de benzoyle sur la benzanilide, on n'obtient que de la dibenzanilide mélangée de benzanilide. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 629-631; 20/5. Paris. Inst. Chim. appliq. (*A. Granger.*)

P. Freundler, *Sur la méthode d'acylation en présence de pyridine.* La pyridine et toutes les bases tertiaires forment avec le chlorure de benzoyle des combinaisons moléculaires qui sont détruites par H^2O avec formation du chlorhydrate de la base et d'anhydride benzoïque. Si l'on opère en présence de mannite, en faisant agir 10gr. de mannite sèche sur un mél. de 50gr. de chlorure de benzoyle et 185gr. de pyridine sèche, on obtient une huile d'où l'on extrait par traitements à l'alcool une décabenzoylhydrodimannite, F. 155-156°. Les eaux mères renferment un produit plus fusible, F. 145-150°, qui constitue probablement le dérivé hexabenzoylé normal. Pellizari a obtenu un dérivé benzoylé symétrique en traitant l'hydrazine par le chlorure de benzoyle en présence de KOH à 10 %. L'aut. a constaté, en répétant cette expérience, que la substitution s'arrête là quand on emploie un grand excès de chlorure. Il se forme de la tétrabenzoylhydrazine F. 238°. En étudiant l'action du chlorure de benzoyle sur une solut. pyridique froide d'éther malonique, on observe une réact. complexe, donnant naissance à du benzoate d'éthyle et à un mél. d'éthers mono et dibenzylmaloniques. Le chlorure de

benzoyle peut donc réagir sur les fonctions éthers-sels et sur le groupement CH^2 malonique d'autre part. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 616-621; 20/5. Paris. Inst. de chim. appliquée. (*A. Granger.*)

P. Freundler, *Sur la méthode d'acylation en présence de pyridine* (*II*). *Application de la pyridine à la préparation des dérivés amidés, symétriques et dissymétriques.* L'introduction des radicaux aromatiques vrais se fait avec une extrême facilité. Il suffit de mélanger 1 mol. de chlorure avec 2 à 3 p. de pyridine sèche et d'ajouter le dérivé aminé. En opérant à froid on fixe généralement un radical ac. par at. de Az, la substitution totale s'effectuant à chaud au b. m. Les radicaux aromatiques déplacent avec la plus grande facilité les radicaux gras. L'aut. a préparé, en suivant sa méthode, les benzoyl-p-toluylaniline, benzoylbenzène-sulfanilide, dibenzène-sulfanilide, p-toluyl-o-hydrazotoluène, benzoyl-p-toluyl-o-hydrazotoluène, isobutyrylbenzanilide, isobutyrylacétanilide, isobutyrylacétamide. La méthode à la pyridine s'applique bien à la préparation des amides à radicaux gras et surtout à celle des amides à radicaux aromatiques. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 621-629; 20/5. Paris, Inst. Chim. appliquée. (*A. Granger.*)

William A. Noyes et **René de M. Taveau**, *La décomposition des composés nitrosés.* Bredt a montré que lorsque le dérivé nitrosé de l'anhydride de l'ac. dihydroamino-campholytique est déc. par trait. à l'hydroxyde de Na, il se forme une lactone. Blanchard et un des aut., en répétant l'expérience, obtinrent comme produit principal les ac. α-campholytique et dihydrohydroxycampholytique, avec peu ou point de lactone. Dans la déc. de l'ac. lauronique ou de son éther par l'ac. nitreux, on trouva 4 produits : l'ac. isolauronolique, l'ac. hydroxylauronique, l'isocampholactone et un hydrocarbure C^8H^{14}. Il semble que l'ac. dihydroaminocampholytique et l'ac. aminolauronique donnent chacun deux ac. hydroxylés par traitement à l'ac. nitreux et qu'un ac. de chacune de ces paires d'ac. forme une lactone tandis que l'autre n'en donne pas. Il semble intéressant de déterminer si l'ac. hydroxylé qui forme la lactone et l'autre dérivé du même ac. aminé qui ne forme pas de lactone sont stéréoisomériques ou isomères de position. Il était aussi intéressant de déterminer si la décomposition du dérivé nitrosé de l'anhydride de l'ac. aminolauronique donne seulement la lactone Les aut. donnent la préparation des ac. camphoramidiques. L'isocampholactone fond à 32°, elle est lévogyre. — *Am.*, **1904**, **32**, n° 3, 285-293; Septembre. (*E. Theulier.*)

Frederick J. Alway, *La préparation des composés nitrosés aromatiques.* Jusqu'à présent, il n'a été développé aucune méthode d'application générale pour la préparation de ces comp. nitrosés aromatiques dans lesquels l'azote est attaché à un atome de carbone et dont le nitrosobenzène est l'exemple le plus simple. Le para-nitrosobenzaldéhyde fraîchement préparé est facil. volatil avec la vap. d'eau, mais après qq. temps de conservation, il ne l'est plus: on peut lui rendre la volatilité par fusion ou sol. dans l'alc. ou l'ac. acétique En outre, quand la poudre de zinc est ajoutée à une sol. alc. de p-nitrosobenzaldéhyde contenant de l'ac. acétique, le zinc se dissout rapid. et la sol. prend une couleur orange.

A l'exception de l'ac. o-nitrobenzoïque et de l'ac. o-nitrocinnamique, tous les comp. nitrés ont donné des comp. nitrosés. Dans le cas du p-nitrosobenzaldéhyde, du m-nitrosobenzaldéhyde et des éthers nitrosobenzoïques, les comp. azoxy- sont formés en même temps par l'oxydation des β-hydroxylamines; il semblerait probable que le produit d'oxydation des substances obtenues par l'action de la poudre de zinc et de l'ac. acétique sur les nitro-acides est principalement un mélange d'ac. nitroso et azoxy. D'après cette hypothèse, quatre ac. nitroso non-volatils ont été isolés : l'ac. m-nitrosobenzoïque, l'ac. p-nitrosobenzoïque, l'ac. m-nitrosocinnamique et l'ac. p-nitrosocinnamique. Les phénomènes observés relativement à l'oxydation des ac. o-hydroxylaminés sont tout à fait différents de ceux observés dans les autres cas.

Les ac. m. et p-nitrosobenzoïques, m. et p-nitrosocinnamiques ne sont pas volatils avec la vap., ils se déc. sans fondre. Les ac. p-nitrosobenzoïque et p-nitrosocinnamique deviennent insol. plus ou moins complètement. Ces derniers se dissolvent néanmoins, en solutions de carbonate de sodium chaudes, d'où ils sont pptés par les ac. dans la forme sol. dans les solvants ordinaires. Tandis que tous les autres comp. nitrosés de cette classe sont incolores ou légèr. bleutés ou verdâtres à l'état solide, l'ac. paranitrosobenzoïque et ses éthers, l'ac. p-nitrosocinnamique et ses éthers, le p-nitrosobenzaldéhyde et le p-nitrosobenzène sont jaunes. Voici une méthode pour obtenir qq. comp. nitroso non encore préparés.

Déterminer la volatilité du composé nitré correspondant ; s'il est vol. avec la vap. le réduire en sol. alc. par la poudre de zinc et l'ac. acétique. Traiter les produits de réduction par une sol. de chlorure ferrique et soumettre le mélange tout de suite à un courant de vapeur. Si le comp. nitré n'est pas volatil avec la vap., procéder comme ci-dessus mais jusqu'à oxydation. Laver le produit d'oxydation avec de l'eau, extraire à chaud avec un solvant, p. ex. l'alc., puis purifier si nécessaire par solution et pptation répétées. — *Am.*, **1904**, **32**, n° 4, 385-400; Octobre. (*E. Theulier.*)

Angelo Angeli, *Nouveau mode de formation des combinaisons diazotées.* Ainsi que l'ont montré Angeli et Angelico (*G.*, **30**, I, 593), les sels de l'ac. benzène sulfhydroxamique se décomp. très facilem. pour donner des sels de l'ac. benzène-sulfinique et AzOH, *nitroxyle*. Ce nitroxyle qui entre très facilem. en réaction. réagit, comme le montre l'aut. dans ce nouveau mémoire, avec la *phénylhydroxylamine* pour donner de l'*hydrate de diazobenzène :* $C^6H^5.AzH.OH + AzOH = C^6H^5.Az^2(OH) + H^2O$. De façon analogue l'aut. a obtenu du benzène-azo-α-naphtol. — *B.*, **1904**, **37**, 2390-2391 ; [3/6]. Univ. Palerme. (*G. Laloue.*)

Heinrich Wieland et **Siegfried Bloch**, *Sur le dibenzoyldiazométhane.* En étudiant l'action des vap. nitreuses sur le dibenzoylméthane (voy. *B.*, 37, 1524), les aut. ont constaté la format. d'une comb. bisnitrosée $(C^6H^5CO)^2CH.Az^2O^2.CH(COC^6H^5)^2$, de la diphényltricétone, $C^6H^5.CO.CO.CO.C^6H^5$ et aussi celle d'une comb. explosive jaune à laquelle ils assignèrent d'abord, d'une façon provisoire

44

la formule C^8H^8OAz, mais qui depuis a été caractérisée par eux comme *dibenzoyldiazométhane*, $(C^6H^5CO)^2C\langle {Az \atop Az}$. Le rend. est d'environ 15 % du dibenzoylméthane employé. Ce corps crist. dans l'ac. en tablettes rhombiques j. qui fondent à 114° en se décomposant aussitôt violemment. Il est très sol. dans le chlf., assez sol. dans bzn. ch. et dans l'alcool. Par chauffage de ce corps avec l'aniline, il y a départ de Az et format. de *anilinodibenzoylméthane*, $(C^6H^5CO)^2CH.AzH.C^6H^5$; crist. dans l'alcool en aig. très fines, F. 168-169°. — *B.*, 1904, 37, 2524-2528; [14/6]. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften, München. (*G. Laloue.*)

Louis Meunier, *Sur quelques composés diazoamidés*. Le mém. indique la préparation de quelques dérivés qu'il a eu l'occasion de préparer lors de ses recherches sur les diazoamidés. Ces corps sont les dinitro-5:5'-diazoamido-2:2'-toluène, obtenu par l'action de $NaAzO^2$ sur la nitro-orthotoluidine en solut. acét., diazoamidobenzène ortho, méta et paradisulfonés et orthodiazoamido-toluène paradisulfoné. Ces derniers corps proviennent de l'action de l'aniline ou toluidine sulfonée sur Na^2CO^3 et $NaAzO^2$ en présence de H^2SO^4. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 641-644; 20/5. (*A. Granger.*)

L. Pelet et **W. Redard**, *Sur la diazoaminofuchsine et la diazoaminorosaniline*. En étudiant de près l'action de $HAzO^2$ sur la fuchsine les aut. ont constaté qu'outre le chlorure de diazoïque il se forme du chlorure de diazoaminofuchsine, en ajoutant à froid une solut.titrée de fuchsine en quantité suffisante à une solut. de $KAzO^2$. L'addition de Na^2CO^3 à une solut. de diazoaminofuchsine provoque la pptation de diazoaminorosaniline. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 644-646; 20/5. Lausanne, Lab. de Chim. appliquée de l'Univer. (*A. Granger.*)

J. von Braun, *Sur des cyanobenzène-sulfamides de bases primaires*. Lorsqu'on fait réagir la benzène-sulfanilide sur le CAzBr en présence d'un alcali. on obtient aisément la phénylcyanobenzène sulfamide, $C^6H^5.SO^2.Az(C^6H^5).Na + CAzBr = NaBr + C^6H^5.SO^2.Az(C^6H^5).CAz$, facile à purifier et qui par saponification fournit de l'aniline. On prépare le mieux ces cyanobenzène-sulfamides en ajoutant peu à peu 1 mol. de KOH alcool. et 1 mol. CAzBr à une sol. alcool. des sulfamides; après que la réaction est terminée on ppte par H^2O et on purifie soit par plusieurs cristallisations, soit par distillation dans le vide. Suit la partie expérimentale. — *B.*, 1904, 37, 2809-2812; [9/7]. Chem. Inst. d. Univ. Göttingen. (*G. Laloue.*)

F. Taboury, *Action du soufre sur les dérivés organomagnésiens des hydrocarbures aromatiques dihalogénés dans le noyau*. A une mol. d'hydrocarbure dihalogéné, on ajoute son poids d'éther anhydre et 12gr. de Mg. On porte l'éther à l'éb., en chauffant au réfrigérant ascendant, et l'on fait tomber 1 à 2cc. de Br sec. On modère d'abord avec de l'eau froide et l'on finit en portant 30' au b.-m. On projette alors 16gr. de S en poudre, séché. On chauffe encore une fois au b.-m., puis l'on traite la masse par HCl étendu lentement. On agite la solut. éthérée surnageante avec KOH à 30 %, qui dissout le thiophénol chloré ou bromé. L'éther débarrassé du thiophénol abandonne par évaporation une masse solide qui est soumise à un entraînement à la vapeur de H^2O pour éliminer le peu d'hydrocarbure dihalogéné n'ayant pas réagi. Le disulfure est extrait du résidu par dist. fractionnée. Ce procédé a permis de préparer les corps qui suivent. La réact. donne un thiophénol et un disulfure. Parabromothiophénol, F. 70-71°, et diparabromodisulfure de phényle, F. 93°; parachlorothiophénol, F. 54°, et diparachlorodisulfure, F. 70-71°; parabromothionaphtol, F. 55-56°; et diparabromodisulfure de naphtyle, F. 131-132°; parachlorothionaphtol, F. 43-44°, et diparachlorodisulfure, F. 121-122°. Ces thiophénols pptent en solut. alcoolique certains sels métalliques; en jaune les sels de Pb, en blanc sale ceux de Cu, en blanc ceux de Hg et en jaune clair ceux de Ag. Ces corps s'oxydent à l'air en se transformant en disulfures halogénés. H naissant ramène ces disulfures à l'état de thiophénols.

Comme les chlorures d'ac. réagissent sur les combinaisons organomagnésiennes sulfurées en donnant un éther-sel, l'aut. a été amené à traiter le chlorure de benzoyle par ces combinaisons. On fait d'abord agir S sur la combinaison organomagnésienne, puis on fait tomber le chlorure de benzoyle (1 mol. de ce corps pour 1 mol. d'hydrocarbure). On termine au b.-m. pendant 30'. La liqueur est traitée par H^2O et HCl, puis la solut. éthérée est décantée et évaporée. On laisse le résidu solide en contact 24h. avec K^2CO^3 en sol. On purifie ensuite le thiobenzoate. Ce procédé a donné les : thiobenzoates de parabromophényle F. 83-84°, de parachlorophényle F. 75-76°, de parabromonaphtyle F. 120-121°, parachloronaphtyle F. 111-112°. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 646-652; 20/5. Poitiers, Fac. des Sc. (*A. Granger.*)

A.-A. Solonina, *Action de l'éther de l'acide sodiumacétylacétique sur les dibromures*. Le bromure de méthyltriméthylène $CH^3.CHBr.CH^2.CH^2Br$ a donné un éther solide $C^{11}H^{18}O^4$, F. 34°, dont la structure est sans doute :

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad CH^3 - CH - CH^2 - CH^2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH^3 - CO - CH - CO - CH - CO^2C^2H^5, \end{array}$$

qui a fourni l'acide $C^8H^{12}O^3$, F. 124°,5 dont la structure est:

$$\begin{array}{l} CH^3 - CH - CH^2 - CH^2 \\ \quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad CH^2 - CO - CH - CO^2H \end{array}$$

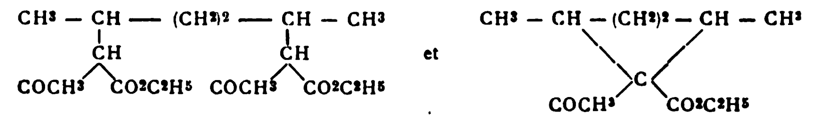
Les bromures d'isobutylène et de pseudobutylène $(CH^3)^2CBr.CH^2Br$ et $CH^3.CHBr.CHBr.CH^3$ forment principalement des monobromures non saturés.

Le bromure de gem. diméthyltriméthylène $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$ a produit, outre l'éther $C_{11}H_{18}O_3$ obtenu par Ipatief, l'éther $C_{16}H_{26}O_3$, Eb. 280-290°, auquel l'aut. attribue la structure :

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C:CH-CH_2 \\ (CH_3)_2C:CH-CH_2\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}COCH_3 \\ CO_2C_2H_5\end{matrix},$$

dont on a obtenu une cétone $C_{13}H_{22}O$, Eb. 230° et un acide $C_{13}H_{20}O_2$, Eb. 121-131° sous 13mm.

Le bromure de triméthyléthylène $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$ donne surtout un monobromure. Le bromure de triméthyltriméthylène $(CH_3)_2CBr.CH_2.CHBr.CH_3$, obtenu par l'aut. au moyen du diméthylallylcarbinol, donne principalement l'éther $C_{12}H_{20}O_3$, Eb. 234-238°, dont la structure est $(CH_3)_2C:CH.CH(CH_3).CH<\begin{matrix}COCH_3 \\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$; on a obtenu la cétone $C_9H_{16}O$ et la semicarbazone $C_{10}H_{19}Az_3O$. Le dibromohexane $CH_3.CHBr.(CH_2)_2.CHBr.CH_3$ fournit comme produits principaux les éthers $C_{18}H_{30}O_6$ et $C_{12}H_{20}O_3$, dont les structures seraient :



Le bromure de gem. diéthyltriméthylène $(C_2H_5)_2CBr.CH_2.CH_2Br$ donne comme produit principal l'éther $C_{13}H_{22}O_3$, Eb. 142-147° sous 14mm., dont la structure serait : $(C_2H_5)_2C:CH.CH_2CH<\begin{matrix}COCH_3 \\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$.

Le p-dibromobenzène et le dibromure d'anthracène, chauffés en tubes scellés, n'ont pas donné de produits d'union avec l'éther acétylacétique.

Le bromure de p-xylylène $C_6H_4(CH_2Br)_2$ a donné l'éther solide $C_{20}H_{26}O_6$, F. 62°,5, dont la structure est $C_6H_4\left(CH_2.CH<\begin{matrix}COCH_3 \\ CO_2C_2H_5\end{matrix}\right)_2$, et dont on a obtenu la dicétone $C_{14}H_{18}O_2$, F. 53-54°, et un acide $C_{12}H_{18}O_4$.

Le bromure d'o-xylylène a donné comme produit principal l'éther $C_{14}H_{16}O_3$, Eb. 185-190° sous 13mm., dont la structure est $o.C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}COCH_3 \\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$; on en a obtenu l'hydrindènecétone $C_{11}H_{12}O$, Eb. 164-168° sous 47mm., la semicarbazone $C_{12}H_{15}OAz_3$, F. 178° et l'ac. orthohydrindone-naphtènecarbonique $C_{10}H_{10}O_4$, F. 124°.

Le bromure de m-xylylène a donné comme prod. principal l'éther $m\text{-}C_6H_4\left(CH_2CH<\begin{matrix}COCH_3 \\ CO_2C_2H_5\end{matrix}\right)_2$, Eb. 251-255° sous 58mm..

Le dibromure de pinène ne donne guère que du pinène libre.

Avec la vanilline et HCl conc., toutes les cétones ci-dessus donnent une coloration intense, d'abord pourpre ou cerise, qui se transforme peu à peu (plus rapidement si l'on chauffe) en vert foncé ou bleu foncé. On a vérifié cette réact. sur de nombreuses cétones de la série grasse; elle paraît être générale. Pour les cétones solides, il faut les fondre avec la vanilline. Les éthers des acides cétones donnent aussi la coloration, mais elle est moins sensible. — Ж., 1904, 36, 185. Saint-Pétersbourg. (*Corvisy.*)

P. Freundler, *Sur la réduction de l'alcool o-nitrobenzylique. Remarques générales sur la formation des dérivés indazyliques.* Lors de la réduction alcaline de l'alcool o-nitrobenzylique on retrouve les anomalies observées avec les dérivés nitrés orthosubstitués. Ce corps ne fournit pas d'azoïque quand on le soumet à l'action de la poudre de Zn en solut. alcoolique. On trouve dans la réduction de l'alcool o-nitrobenzylique les produits : 1° des traces d'anthranile ; 2° de l'aldéhyde o-aminobenzoïque ; 3° de l'alcool o-aminobenzylique ; 4° du phénylindazol ; 5° un corps jaune, de formule $C_{14}H_8Az_2O_2$; 6° un ac. rouge(2)$CH_2OH.C_6H_4.Az=AzC_6H_4.CO_2H$(2') ; 7° l'alcool indazyl-o-benzylique ; 8° l'acide indazyl-o-benzylique ; 9° l'acide anthranilique ; 10° des résines. Ce sont les quatre derniers de ces corps qui sont les produits dominants. — *C. r.*, 1904, 138, 1425-1427 ; [6/6]. Paris, Inst. Chim. appliquée. (*A. Granger.*)

Fr. Fichter, *Sur les synthèses des dioxyquinones alkylées par fermeture de chaîne.* — *B.*, 1904, 37, 2384-2390 ; [28/5]. I. Univ. Lab. Basel. (*G. Laloue.*)

Richard Willstätter et **Eug. Mayer**, *Sur la quinone-diimide* (1re communication sur les quinone-diimides). Une partie de ce travail a été faite en commun avec R. Lessing. Les aut. sont arrivés à isoler l'imide en traitant par HCl en solut. dans l'éth. le dichlorimide ; il faut avoir soin d'opérer à l'abri de l'humidité. Dans cette réaction le Cl est en partie abandonné à l'état libre, une autre partie est absorbée par l'éther pour donner les éthers mono et dichloré, tandis qu'il y a précipitation de *dichlorhydrate de quinone diimide.* Ce dernier produit avait déjà été obtenu par Krause (*B.*, 12, 47) et par Ehrlich et Cohn (*B.*, 26, 1757). Ces aut., il est vrai, l'avaient obtenu à l'état impur et ne l'ont pas étudié de près.

La formule ci-dessous montre la façon dont les aut. expliquent l'action oxydante particulière de la quinone-dichlorimide vis-à-vis de HCl. — La *quinone-diimide* elle-même est mise en liberté lorsqu'on

Az.Cl (para) Az.Cl $+ 2HCl \longrightarrow$ (Cl Cl H)Az (para) Az(Cl Cl H) $\longrightarrow 2Cl^2 +$ AzH (para) AzH $+ 2HCl \longrightarrow$ (H Cl)Az.H (para) Az.H(H Cl)

met le chlorhydrate en suspension dans l'éth., puis qu'on fait passer un courant de AzH^3 gaz. — Suit la partie expérimentale. — *B.*, **1904**, **37**, 1494-1507; [24/3]. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. der Wissenschaften. München. (*G. Laloue.*)

H. Apritzsch, *Préparation de la dibenzylcétone.* L'aut. passe en revue les modes recommandés jusqu'ici, puis il décrit celui qu'il emploie et qui doit donner de meilleurs résultats. On sèche 500gr. de phénylacétate de Ca en le chauffant pend. environ 1h. à 150-160°, dans une capsule plate jusqu'à ce que le tout se soit transformé en une masse visqueuse qui par refroidissem. devient cassante. Il reste alors environ 450gr. du sel primitif; on le chauffe directement en 2 portions dans une cornue ordinaire de 300cc. en verre d'Iéna, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dégagement de produits goudronneux. Le distillat pèse environ 300gr., on le traite par vol. égal d'éth. Ce dernier, après dessiccation sur SO^4Na^2, est distillé et le résidu est enfin fractionné à diverses reprises. La fraction qui, au thermomètre d'Anschütz, passe entre 324-325° se solidifie en gros crist. incolores constitués par la cétone pure. Le rendement atteint ainsi 83 °/o du rendt. théorique, c.-à-d. que pour les quantit. indiquées on a obt. environ 240gr. de cétone pure. — *B.*, **1904**, **37**, 1428-1429; [29/3]. Chem. Inst. Univ. Erlangen. (*G. Laloue.*)

Ad. Baeyer et **V. Villiger**, *Dibenzalacétone et triphénylméthane* (IV). Les aut. ont prép. le p-aminotriphénylcarbinol $(C^6H^5)^2C\langle^{C^6H^4.AzH^2}_{OH}$, par oxydation de l'acétyl-p-aminotriphénylméthane, puis son chlorhydrate, son picrate et son rhodanure. En traitant l'un des sels non oxygénés par une base organique, on obt. l'anhydro-p-aminotriphénylcarbinol sous forme d'une poudre blanche, qui doit être considérée comme une quinone-imide $(C^6H^5)^2C : C^6H^4 : AzH.HCl$.

Les aut. ont prép. d'autre part le p.-phénylaminotriphénylcarbinol et ils ont égal. obt. avec celui-ci une comb. anhydrique $(C^6H^5)^2C : C^6H^4 : Az.C^6H^5$. — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 597-612; 20/2 : [8/2]. Munich, Chem. Lab. der Akad. der Wiss. (*L.*)

Adolf Baeyer et **Victor Villiger**. *Dibenzalacétone et triphénylméthane* (V). Ce long mémoire est divisé en trois chapitres principaux: I. Description des dérivés du monoaminotriphénylcarbinol; II. Dérivés du di-p-aminotriphénylcarbinol; III. Dérivés du tri-p-aminotriphénylcarbinol. Les aut. terminent leur mémoire par des considérations théoriques sur les triphénylcarbinols paramidés examinés dans leurs cinq premiers mémoires et sur les bases colorées correspondantes qu'ils ont pu maintenant classer. Ils indiquent en outre les formules des fuchsonimines polymérisées ou condensées dont ils avaient été amenés à parler au cours de leur travail. — *B.*, **1904**, **37**, 2848-2880; [13/7]. Chem. Lab. Akad. Wissenschaften. München. (*G. Laloue.*)

Franz Kunckell, *Sur la 2'-oxy-5'-acétaminobenzal-acétophénone.* L'oxyacétaminoacétophénone, obtenue d'après Kunckell et Schmidt (*B.*, **34**, 124), possède la constitution suivante : $(OH)[2](CH^3.CO.AzH)[5]C^6H^3.COCH^3$ ainsi que l'ont montré Kunckell et Kesseler (*B.*, **36**, 1260). En la chauff. pend. 1h. avec du benzaldéhyde, de l'alcool et de la NaOH, elle se transforme en *2'-oxy-5'-acétaminobenzalacétophénone* $(HO)(CH^3.CO.AzH)C^6H^3.CO.CH:CH.C^6H^5$ qui se présente en aig. F. 190°; fac. sol. dans l'alcool et dans les alcalis, plus difficilem. dans l'éth.: chauffée avec $(CH^3CO)^2O + CH^3.CO^2Na$, elle donne un *dérivé triacétylé* $(CH^3CO.O[(CH^3CO)^2Az]C^6H^3.CO.CH : CH.C^6H^5$ qui est en aig. F. 147°; avec Br en solut. dans le sulfure de carbone elle donne un *dibromure* $(HO)(CH^3CO.AzH)C^6H^3.CO.CHBr.CHBr.C^6H^5$, F. 170°. — *B.*, **1904**, **37**, 2826-2827. Chem. Inst. d. Univ. Rostock. (*G. Laloue.*)

C.-M. Mundici, *Sur la réaction de* Gattermann *pour la synthèse des aldéhydes aromatiques. Application au p-xylène.* L'aut. et M. Francesconi avaient déjà démontré qu'en appliquant au p-xylène la réaction de Gattermann, une transposition moléculaire a lieu, et on obtient de l'aldéhyde m-xylique. Pour confirmer cette conclusion, l'aut. a préparé l'aldéhyde p-diméthylbenzoïque par la méthode de Bouveault, l'aldéhyde m-diméthylbenzoïque par la méthode de Gattermann en partant du m-xylène, et l'aldéhyde qui se forme par la même réaction en employant le p-xylène. Il a préparé ensuite les ac. diméthylcinnamiques correspondant aux trois aldéhydes, suivant la méthode de Harding et Cohen; et il a constaté que les ac. provenant des ald. du m- et du p-xylènes sont identiques, et diffèrent de l'ac. p-diméthylcinnamique.

L'aut. a étudié aussi l'action du chlorure d'aluminium sur le p-xylène, dans des conditions identiques à celles de la réaction de Gattermann; et il a pu constater qu'une partie du p-xylène se transforme en m-xylène. — *G.*, **1904**, **34**, [11], 114-124; 30/8: [13/4]. Rome, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Matières textiles.

J. Hubner et **W. Pope**, *Sur l'éclat soyeux, les propriétés tinctoriales et les transformations de structure qui prennent naissance dans le traitement du coton par les liquides mercerisants.* L'affinité du coton pour les mat. colorantes croît à mesure qu'on le soumet à des traitements par des lessives de soude plus conc. jusqu'à 55° TWADDEL; de 55° à 70°, elle reste stationnaire, et elle descend pour des conc. plus fortes. Les aut. observent au microscope les changements de structure des fibres de coton sous l'influence des sol. de soude de conc. croissante. Il résulte de leurs études que. pour que l'éclat soyeux recherché dans le mercerisage se manifeste, trois conditions sont nécessaires : le gonflement, l'enroulement et le bouclement de la fibre; tous les réactifs qui produisent ces trois actions, comme NaOH, AzH^4OH, AzO^3H, glycérine, silicate de soude, communiquent aux fibres un éclat soyeux. — *Z. angew. Ch.*, **1904**, **17**, 777-780, 835-40; 10/6, 17/6. (*L. François.*)

W. Massot, *Nouveautés dans le domaine des fibres et matières textiles* (suite). 2° *Mercerisation.* Deux méthodes principales sont en pratique. L'une consiste à traiter le coton par NaOH, en exprimer l'excès, et soumettre le coton à une certaine tension, que l'on maintient pendant toute la durée du lavage. Dans l'autre méthode, le coton est soumis à l'état tendu à l'action de NaOH et lavé à fond. La conc. de la soude et la tenion entrent en ligne de compte pour les résultats obtenus; la soude peut être remplacée par AzO^3H, SO^4H^2, mais le brillant obtenu est moins accentué. Les nouveautés dans la mercerisation sont plutôt d'ordre mécanique; on possède des appareils très perfectionnés, dans lesquels la lessive est en circulation; les lavages méthodiques nécessitent peu d'eau, d'où récupération de la soude entraînée; les écheveaux ou les tissus peuvent y être soumis à des tractions variables avec les résultats à obtenir. Le mercerisage appliqué aux fibres animales n'a pas donné de résultats sérieux. — *Z. angew. Ch.*, **1904**, **17**, 861-866; 24/6. (*L. François.*)

Huiles essentielles, matières odorantes naturelles et artificielles.

Albert Hesse, *Sur l'huile essentielle de jasmin. VII.* L'aut. apporte de nouvelles contributions à la connaissance des réactions qui président à la formation de l'huile essentielle de jasmin par le procédé de l'enfleurage. (Voyez aussi *B.*, 33, 1585, et 34, 291, 2916.) Pour cela l'aut. a effectué des extractions au lieu de production même, avec des fleurs fraîches. L'examen des extraits ainsi préparés, au point de vue de la teneur en *anthranilate de méthyle* et en *indol*, a donné les résultats suivants : L'extrait de fleurs de jasmin ne contient pas d'anthranilate de méthyle à l'état libre; mais lorsqu'on distille cet extrait afin de le débarrasser des parties non volatiles, le distillat obtenu contient cet éther en quantité suffisante pour permettre son dosage, soit 0,4 °/₀. Se basant sur ce fait, l'aut. conclut que la fleur renferme une combinaison complexe qui, soit par distillation, soit par enfleurage, donne de l'anthranilate de méthyle. Cette combinaison n'est pas complètement enlevée à la fleur, lorsqu'on traite celle-ci par l'éther de pétrole, car lorsqu'on distille les fleurs après leur traitement à l'éther de pétrole on obtient encore une essence, en faible quantité il est vrai, qui contient 4,5 °/₀ d'anthranilate de méthyle.

Dans l'étude de la teneur en *indol*, l'aut. a obtenu des résultats *différents* pour les produits de deux extractions de fleurs fraîches, extractions cependant effectuées dans un intervalle de temps assez court. Le premier essai, conformément à ce qui avait été antérieurement observé par l'aut., a fourni un produit ne contenant pas d'indol; l'autre, au contraire, a fourni une essence de jasmin renfermant 2 °/₀ d'indol. On est également amené à conclure pour l'indol qu'il se trouve dans la fleur à l'état de combinaison complexe. mais celle-ci, contrairement à celle qui correspondrait à l'anthranilate de méthyle, ne serait pas décomposée sous l'action de la distillation à la vapeur d'eau.

L'aut. estime qu'il conviendra d'effectuer des expériences ayant pour but de montrer si ces comb. complexes sont des glucosides qui, par dédoublement, donneraient les matières odorantes. On a déjà signalé de ces combinaisons et notamment BOURQUELOT et HERISSEY (*J. Pharm. Chim.*, [6], **18**, 369) décriventl a format. d'*eugénol* dans la distillation du produit de la macérat. de la racine de *Geum urbanum* dans l'eau.

Dans les expériences décrites ci-dessus, l'aut. a observé un rendement en essence de jasmin double de celui qu'il avait signalé lors de ses premiers essais. — *B.*, **1904**, **37**, 1457-1463; [14/3]. Lab. d. Hofmann-Hauses. Berlin. (*G. Laloue.*)

H. von Soden, *Sur les huiles essentielles qui peuvent être obtenues par l'extraction des fleurs fraîches avec des solvants volatils* (*extraits éthérés*). L'aut. rappelle que les maisons françaises emploient depuis longtemps un proc. d'extraction des parfums qui consiste à traiter les fleurs fraîches par un solvant approprié (éther de pétrole) à la t. ord. Ces extraits sont ensuite distillés à une t. très basse au moyen du vide.

L'aut. a repris l'étude du procédé et indique les résultats obt. avec les fleurs de violette, d'oranger, de réséda, de rosier, de jasmin, de cassia. — *J. pr.*, **1904**, [2], **69**, nos 5-6, 256-72; 17/3. Leipzig. Chem. Lab. von HEINE & Co. (*L.*)

E. Berté, *Nouvelle adultération de l'essence de citron.* On ajoute quelquefois à l'essence de citron du limonène, que l'on peut reconnaître par la méthode de SOLDAINI et BERTÉ. — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 349-357; Mai. Messine. (*Rossi.*)

Stanley Roe, *Le monopole du camphre au Japon.* Le rendement total du camphre et d'huile de camphre du Japon les années dernières s'élevait approximativement à 1.600.000 pounds; mais il s'est accru avec une telle rapidité qu'en 1901 il s'est élevé à 7.333.334 pounds.

La consommation mondiale s'élève à 7.000 000 de pounds, dont les 4/5 sont fournis par le Japon et

Formose. Les qtés actuelles fournies par ces deux pays de 1899 à 1902 s'élèvent à : 1899 — 3.678.134 p.; 1900 — 4.375.420 p.; 1901 — 5.554.342 p.; 1902 — 5.270.948 p. De ces statistiques il résulte que ce monopole permet à lui seul d'améliorer les finances du Japon sans taxes nouvelles. Il permet de réaliser annuellement une somme de 3.000.000 de yens (£. 300.000). — *Ch. N.*, **1904**, **89**, 250; 20/5. (*Laurent.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

G.-T. Morgan, *Notes sur la chimie analytique. 1° Séparation de l'arsenic par distillation dans l'acide chlorhydrique.* L'aut. décrit une modif. de l'appareil de PILOTY et STOCKS (*B.*, **1897**, **30**, 1649), où la distillation a lieu dans un courant gazeux d'HCl.

2° *Dosage du carbone par oxydation à l'aide de l'acide chromique.* Dans le dosage gravimétrique de CO^2 dans les carbonates natifs, l'ac. chromique a été substitué à l'ac. sulfurique ou à HCl, et quand les carbonates contenaient des matières organiques l'adjonction d'ac. chromique oxydait le carbone de ces matières.

L'aut. s'est aussi servi des ac. chromique et phosphorique pour doser le carbone total du fer forgé et du ferromanganèse. — *Proc.*, **1904**, **20**, 167; 30/6, et *Soc.*, **1904**, **85**, 1001-1003; Juillet. Londres, Royal College of Science. (*Ed. Salles.*)

J. Ville et **E. Derrien**, *Sur le dosage des chlorures dans l'urine.* De la comparaison des divers procédés : CARPENTIER, MOHR, DENIGÈS, LOUBIOU, FREUND et TOPFER. il résulte que, tant que la D. n'est pas supérieure à 1,010, on peut adopter le procédé direct qui est le plus simple. Il suffit pour des urines plus lourdes de diluer suffisamment. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 581-585; 20/5. (*A. Granger.*)

Léon Débourdeaux, *Dosage de l'azote.* Mém. paru aux *C. r.*; analysé *Rép.*, **1904**, **4**, 305. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 578-580; 20/5. (*A. Granger.*)

C. Monthulé, *Dosage du phosphore et de l'arsenic dans leurs combinaisons organiques.* Dissoudre de la magnésie calcinée dans AzO^3H (D. = 1,38) dans la proportion de 10 %. Il suffit d'immerger la masse à analyser dans ce mélange, d'évaporer au b.-m. et de calciner au moufle. Cette calcination s'effectue par déflagration, qu'on modère en variant les doses de magnésie. Si une première opération donne un résidu charbonneux, on la répète avec l'acide pur. Le résidu, mélange de MgO, pyrophosphate ou pyroarséniate, est repris par HCl et ppté par AzH^3. Le phosphate ou l'arséniate ammoniaco-magnésien est pesé. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 308; Août. Laboratoire municipal, Paris. (*G. Reverdy.*)

C. Stolberg. *Sur la séparation du Ca et du Mg.* L'aut. a essayé les différentes méthodes généralement employées et a constaté qu'on n'obtenait pas de bons résultats. Il propose la méthode suivante qui lui a donné des chiffres très exacts. La sol. des sels de Ca et de Mg, aussi conc. que possible, est traitée par qq. gouttes de SO^4H^2, dans une capsule de Pt au bain de sable : on chauffe jusqu'à départ complet de SO^4H^2 en excès, en évitant les projections, laisse refroidir et ajoute qq. cc. d'eau, laisse digérer qq. minutes en remuant la masse avec un agitateur et ajoute un mélange de 90 % d'alcool méthylique et 10 % d'alcool éthylique; après qq. minutes, on jette sur un filtre sans cendres: tout le SO^4Ca est sur le filtre: on lave le ppté avec le même mélange alcoolique, et on a tout le SO^4Mg dans la sol. — *Z. angew. Ch.*, **1904**, **17**, 741-744 et 769-771; 3/4. (*L. François.*)

S.-R. Benedict, *Quelques méthodes pour la recherche du nickel et du cobalt.* L'aut. propose une première méthode pour la recherche de Ni en présence de Co. Elle se base sur le fait que, si un mélange d'hydrates de Ni et Co est traité sur un filtre par une sol. sat. fr. d'ac. oxalique, Co se dissout pour former un cobaltioxalate complexe, qui n'est ppté que très lentement par NaOH, tandis que le Ni se dissout comme composé nickeleux.

Une autre méthode peut servir à déceler l'un ou les deux éléments, même si l'un est en grand excès. On ajoute à la sol. un excès de soude 5N et on agite 1/2 minute. Si le cobalt est seul il se forme un ppté bleu foncé, qui se transforme presque instantan. en un ppté rose chair. Si du nickel est présent, ce chang. de couleur est retardé pendant un temps qui est plus ou moins proportionnel à la quant. de Ni présent. Cet essai est très rapide et très délicat. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 6, 695-700; Juin. Chem. Lab. of the Univ. of Cincinnati. (*L.*)

J. Köster, *Sur la détermination électrolytique du manganèse.* L'aut. préconise la méthode suivante : Comme anode, une capsule dépolie en platine iridié; l'iridium empêche la capsule de perdre de poids. Comme cathode, une électrode de platine faisant 600-700 tours par minute. L'électrolyte, occupant un vol. de 110-130 cc., contient, outre le sel manganeux exempt de Cl, 5-10gr. $AzH^4C^2H^3O^2$, 2-3gr. alun de chrome et qq. cc. alcool. La tension aux bornes va jusque 7 v. avec une densité de courant par 100cm.² de 4 à 4,5 a. Avant de fermer le courant, on chauffe la sol. à 75° et on éloigne la flamme; si la t. monte à 85°, on ajoute du liquide froid. Pour la fin, on ajoute de l'eau et on attend cinq minutes ; s'il n'y a pas d'anneau nouveau sur la capsule, le dosage est terminé. Après calcination, on lave le ppté à l'eau pour enlever les traces de chrome. Cette opération n'est pas nécessaire dans le procédé suivant, où l'alcool remplace le sel de chrome : L'électrolyte contient le sel de Mn exempt de chlorure, 10gr. $AzH^4C^2H^3O^2$ et 10cc. alcool à 96 %. La densité de courant varie avec la teneur en sel : Pour 0,2gr. Mn, 4-4,5 a. pour 100cm.² et 7-8 v. ; s'il y a plus de Mn, 2 a. et seulement 4-5 v., sinon le ppté s'effeuille. Température : 75-85°. Avec plus de 0,3 Mn, on ne peut suivre aucune des deux méthodes. En 20 ou 25 minutes, l'électrolyse est terminée. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 553-554; 29/7 : [29/6]. Electrochem. Lab. der techn. Hochschule, Aix-la-Chapelle. (*O. Dony.*)

D. Vitali, *Contribution à la recherche toxicologique du permanganate de potassium*. Expériences et observations pour lesquelles nous renvoyons à l'original. — *Boll. Chim. Farm.*, **1904**, **43**, 493-504 ; Juillet. Bologne, Lab. Chim.-Pharm. de l'Univ. (*Rossi*.)

F. Van Dyke Cruser et **E.-H. Miller**, *La détermination du molybdène dans l'acier et dans les alliages d'acier*. Les conclusions de ce mém. sont les suivantes : 1° Le molybdène peut être ppté complèt. d'une sol. ac. contenant du fer en employant H^2S sous pression ; le ppté est légèr. souillé de fer entraîné mécaniquement, et ne peut être lavé. Il est nécessaire d'enlever le fer postérieurement par l'ammoniaque. Cette méthode de sépar. du Mo et du Fe est plus exacte que celles basées sur l'emploi de NaOH ou AmOH. 2° NaOH et AmOH donnent des résultats élevés dans la déterm. du Mo, dus à la form. de molybdate ferrique qui est un peu sol. dans un excès d'alcali. 3° La séparation de Fe et Mo est plus exacte avec NaOH qu'avec AmOH. 4° Si AmOH est évap. par ébull. dans la sépar. de Fe et Mo, la pptation de Mo comme molybdate ferrique augmente avec l'accroissement du rapport de Fe : Mo ; quand ce rapport est 50 : 1, tout le Mo est pratiquement ppté avec Fe. 5° La détermin. du Mo par pptation avec l'acétate de Pb et pesée du molybdate de plomb est aussi exacte que la méthode par réduction et titrage avec le permanganate, mais elle est bcp. plus longue. 6° Quand Va, Ur et Tu sont présents avec Mo et Fe, ils ne sont pas séparés du Mo par NaOH ou AmOH ; ces agents de sépar. sont donc sans valeur. 7° En séparant Mo de Fe par H^2S sous pression en sol. ac., Va et Ur restent en sol. ; Tu peut être maintenu en sol. par l'add. de 3 à 4gr. d'ac. tartrique. 8° Cr ne gêne dans aucune méthode, mais on obt. des résultats plus exacts avec H^2S sous pression quand il est présent. 9° La pptation sulfurée, suivie d'une réduction et d'une titration avec le permanganate, ne donne pas seulement des résultats exacts, mais offre de grands avantages. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 6, 675-95. Juin. Colombia Univ., Havemeyer Lab. (*L.*)

J. Donau, *Recherche microchimique de l'or au moyen de la teinture colloïdale des fils de soie*. L'aut. montre que, si l'on trempe un fil de cocon dans un mélange de chlorure d'étain et de pyrogallol, par ex., puis qu'on le mette, après l'avoir lavé, en contact avec une gouttelette d'une sol. d'or, contenant quelques millionièmes de mgr. de métal sous forme de chlorure d'or, le fil se colore aussitôt en rouge par suite de la formation d'or colloïdal. — *M.*, **1904**, **25**, n° 6, 545-546 ; Juin. Graz, Lab. für allg. Chemie an der k.k. Techn. Hochschule. (*L.*)

Hollard et **Bertiaux**, *Essai des alliages de platine, or, argent*. Les aut. arrivent aux conclusions suivantes : La méthode des essayeurs appliquée sans correction donne pour les alliages Pt + Ag + Au : 1° Au trop faible ; 2° Au + Pt exacts ; 3° Pt trop fort : 4° Ag trop fort. Le facteur de correction proposé par les aut. est 2 milligr. ajoutés au poids de l'or. L'argent doit être dosé par voie humide et électrolyse. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 287 ; Août. (*G. Reverdy*.)

F. Giolitti, *Sur le dosage de l'uranium*. Pour doser l'uranium dans les sels d'uranyle, l'aut. les réduit à la forme UX^4, et ppte par HF le fluorure d'uranium vert, sur la composition duquel l'aut. va publier ses recherches. Un procédé analytique plus commode consiste à électrolyser le sel d'uranyle en prés. d'HF, dans une capsule de CLASSEN, avec une densité de courant de 0,8 amp. par dm. carré. Le fluorure vert ppte sans adhérer à la capsule ; on le recueille sur un filtre, on le lave à l'eau froide et on le calcine à l'air : on pèse ensuite l'oxyde U^3O^8. On peut aussi réduire ce dernier en le chauffant en courant d'hydrogène et peser le bioxyde UO^2. Les résultats sont très satisfaisants. — *G.*, **1904**, **34**, [II], 166-170 ; 30/8 : [10/5]. Rome, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi*.)

P. Jannasch et **L. Rostosky**, *Sur la séparation du palladium en solut. acide au moyen de l'hydrazine* (V). Nous ne pouvons résumer ici ce long mémoire. En plusieurs chapitres les auteurs décrivent la séparation de Pd : 1° d'avec Al, Cr, U, Mo et Wo ; 2° d'avec les alcalino-terreux ; 3° d'avec Mn, Ni, Co, Cd et Cu ; 4° d'avec Sb, As et Sn ; 5° d'avec Hg, Pb, Bi, Ag, Pt et Au. — *B.*, **1904**, **37**, 2441-2461 ; [17/7]. Lab. d. Univ. Heidelberg. (*G. Laloue*.)

A. Mercier, *Essai des poteries communes*. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), **1904**, 385-386 ; Juin. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

Maurice, *Poteries communes : essai de la glaçure à l'aide de l'acide acétique dilué ou de vinaigre*. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), **1904**, 377-383 ; Juin. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

Broquet, *Poteries communes : essai à l'acide acétique*. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), **1904**, 383-385 ; Juin. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

Fritz von Konek, *Le bioxyde de sodium dans l'analyse qualitative organique*. L'oxydation des mat. organiques par Na^2O^2 permet de déceler facilement tous leurs éléments sauf l'O et l'H. L'aut. emploie un creuset en acier ou en nickel, très résistant, de 2cm. de diamètre intérieur, pouvant être fermé par un couvercle qui se visse sur le creuset et qui porte à son centre une ouverture laissant passer un tube de 1 à 2mm. de diamètre intér., et qui servira à l'inflammation au moyen d'un fil porté au rouge. La combustion se fait brusquement, par explosion, mais sans qu'il y ait danger de projection ; on ouvre ensuite le creuset, et reprend par l'eau. Le C est passé à l'état de carbonate ; on le décèle en acidulant et recueillant le gaz dans $BaCl^2$. Avec les corps contenant peu de C, la combustion est difficile et les résultats incertains. L'Az est transformé en azotate que l'on décèle facil. par la brucine ou la diphénylamine. Pour favoriser la combustion de la substance on peut la mélanger avec des corps carbonés, ne contenant pas d'Az, du sucre par ex. Lorsqu'il y a du Cl, il peut se former des perchlorates qui donnent des colorations identiques à celle donnée par AzO^3H avec la brucine ou la diphénylamine ; il faut alors réduire par SO^2 et ppter les chlorures obtenus par le nitrate d'Ag,

ensuite rechercher AzO^3H. Le Pb, le S sont oxydés et se caractérisent facil., de même les métaux qui peuvent exister. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 771-774; 10/6. (*L. François.*)

W. Kropatschek, *La détermination quantitative des groupes méthoxyle.* L'aut. montre qu'il est désirable, dans les détermin. d'alkoxyles, d'employer du HI absolument exempt de PH^3; pour préparer HI, il vaut donc mieux prendre une méthode qui ne nécessite pas l'emploi de P. Si HI est irréprochable, il est indifférent d'employer la méthode de Zeisel ou celle de Gregor corrigée. — *M.*, 1904, 25, n° 6, 583-92; Juin. Czernowitz, Chem. Univ. Lab. (*L.*)

A.-G. Perkin, *Détermination des groupes acétyle.* 0gr.,5 de la substance sont mis à distiller avec 2cc. de SO^4H^2 et un peu d'alcool est ajouté de temps en temps; ce qui distille est recueilli dans une sol. de KOH étalon, que l'on fait bouillir pour saponifier l'acétate d'éthyle présent. On titre ensuite avec l'ac. sulfurique. Avec l'acétanilide et ses homologues il faut employer 4cc. d'ac. sulfurique et une distillation plus longue. — *Proc.*, 1904, 20, 171; 30/6. (*Ed. Salles.*)

G. Velardi, *Sur la recherche des composés aldéhydiques et sur la constitution de la nitrosodiméthylaniline.* L'aut. a appliqué aux huiles essentielles la méthode de Rimini pour la recherche des aldéhydes, fondée sur l'action de l'ac. benzènesulfohydroxamique de Piloty. Il a trouvé que cette méthode est appliquable pour déceler les aldéhydes dans des mélanges complexes, ainsi que les huiles essentielles.

La méthode de Rimini avait été appliquée jusqu'à présent seulement aux aldéhydes saturés. L'aut. a essayé de l'appliquer aussi aux aldéhydes non saturés, et il a trouvé que dans ce cas la réaction est seulement qualitative, parce que les doubles liaisons additionnent le nitroxyle: $R.CH:CH.R \rightarrow R.C(=AzOH).CH^2.R$. Le bromoaldéhyde réagit aussi avec l'acide de Piloty avec formation de l'ac. glycol-hydroxamique: $CH^2Br.CHO \rightarrow CH^2.OH.C\langle^{OH}_{AzOH}$. On peut appliquer la réaction des aldéhydes aussi aux dérivés nitreux. C'est ainsi que l'aut. a démontré que la nitrosodiméthylaniline est un dérivé nitreux proprement dit de la constitution $C^6H^4\langle^{AzO}_{Az(CH^3)^2}$, parce qu'elle donne avec l'ac. nitrohydroxamique le composé $C^6H^4\langle^{Az(AzO)OH}_{Az(CH^3)^2}$, dont l'aut. a analysé le sel de baryum. — *G.*, 1904, 34, [II], 66-74; 25/7: [8/4]. Palerme, Lab. de Chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

Dreaper, *Dosage des acides gallique et tannique.* L'aut. a fait qq. expériences sur la méthode Parker et Payne (*J. Soc. Ch. Ind.*, 1904, 648), qui recommande la séparat. de l'acide tannique comme sel de CaO. Lui recommande la pptation comme sel de Cu et exprime les résultats en CuO. Les solut. types nécessaires sont: 1° $CuSO^4$ à 0gr.,05 CuO par cc.; 2° 50gr. de Am^2CO^3 et 50gr. de sulfite de Na par lit.; 3° 20gr. d'acétate de Pb et 60cc. de $C^2H^4O^2$ cristallisable par lit.

Mode operatoire: 1° 50cc. de la sol. originale, contenant 10 à 15gr. par lit. de mat. tannante. On titre avec la liq. de Cu, après chauffage avec un excès de $CaCO^3$ et refroidissement. Le résultat exprimé en CuO représente les ac. gallique et tannique, et au point de vue teinture le titre du mordant de l'extrait. On emploie le K^4FeCy^6 comme indicateur. 2° On prélève 50cc. de la sol. de tanin et on y ajoute 25cc. de la liq. n° 2; le tannate de Cu obtenu ne contient pas de gallate. Le ferrocyanure doit être rendu acide par $C^2H^4O^2$. Le procédé ne va pas en l'absence de sulfite qui empêche l'oxydation. On peut ainsi calculer la qtté d'ac. tannique. 3° On prélève encore 10cc. de la solut. de Pb en présence de $BaSO^4$. On agite, filtre à travers un filtre sec, ajoute un peu de SO^4Na^2 au filtrat pour enlever Pb. Après 5 min., on filtre à travers un autre filtre sec, on prélève 40cc., chauffe avec $CaCO^3$ et titre comme précéd. Ceci donne l'ac. gallique du filtrat et, par différence, l'acide tannique total. Ce chiffre sera ou ne sera pas identique au n° 2; il apporte un moyen de déterminer les ac. tannique sol. ou insol. en solut. ammoniacale. — *Ch. N.*, 1904, 90, 111-112; 2/9. (*Laurent.*)

H. Wislicenus, *Sur la détermination du tanin sans poudre de peau.* Long mémoire, dans lequel l'aut. expose de nombreuses expériences, montrant les bons résultats qu'il a obtenus en remplaçant la poudre de peau par de la poudre d'alumine poreuse, pour l'absorption des tanins en analyse. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 801-810; 17/6. (*L. François.*)

Em. Senft, *La recherche microchimique du sucre par l'acétate de phénylhydrazine.* S'il s'agit de rechercher le sucre dans les cellules ou les tissus, il ne faut pas employer le réactif en sol. aq., afin que le sucre existant ne passe pas par diffusion de l'endroit où il se trouve naturellement en un autre endroit. Les sol. à 10 % dans la glycérine sont préférables. On utilise un mélange de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de Na en parties égales, qu'on mélange intimement sur le porte-objet. En présence de sucre, il se forme des osazones qui sont faciles à reconnaître par la couleur jaune et la forme des agrégats cristallins. Par ce moyen, on peut aussi rechercher directement le dextrose, le lévulose et le mannose, et indirectement les saccharoses, après leur transformation en dextrose ou dextrose et lévulose. — *M.*, 1904, 25, n° 4, 397-420; Avril. Pflanzen-physiol. Inst. der k. k. Univ., Vienne. (*L.*)

Rud. Ofner, *Contribution à la connaissance de quelques réactions des hexoses.* L'aut. montre que la réact. de Seliwanoff avec le fructose ne se prod. qu'avec des cond. très déterminées de con-

centration de HCl. D'autre part, dans la séparation des aldoses et des cétoses au moyen des phénylhydrazines substituées secondaires, on doit opérer avec précaution, car le fructose fournit là aussi une osazone avec la benzylphénylhydrazine asym., ce qu'on ne soupçonnait pas, la méthylphénylhydrazine ne donnant d'osazones qu'avec les sucres cétoniques. — *M.*, 1904, 25, n° 6, 611-20; Juin. Prague, Chem. Lab. der k. k. deutsch. Univ. (*L.*)

MATIÈRES ALIMENTAIRES, FALSIFICATIONS

Rapport du service d'inspection des denrées alimentaires et des boissons à Leiden, pendant l'exercice 1903. — Chemisch Weekblad, 1904, 1, 755-759 ; 10/9. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. G., *Législation et surveillance des denrées alimentaires.* Documents concernant : épices et condiments dans l'Indiana, — thé en Roumanie, — extraits et aromates dans l'Illinois, Wisconsin, Michigan, Pensylvanie, South Dakota et Washington, — moutarde en Belgique, Illinois et Wisconsin, Michigan, New-York, — chicorée en Belgique, — cacao et chocolat en Belgique, Italie, cantons suisses de Berne, Lucerne, Saint-Gall et Grisons, Roumanie, Massachusetts, Illinois, Michigan, Pensylvanie, Porto-Rico, — denrées en gén. en Allemagne, Autriche. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), 1904, 307-338 ; Mai. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P. Buttenberg, *Conserves préparées par l'application de la chaleur. — Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 355-457 ; 15/9. Staatl. Hyg. Inst. Hambourg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*

K. Micko, *Les dérivés xanthiques des extraits de levure* (suite). Etude des prép. connues sous les noms de citogène, oros, potage X, Boros, Bios, au point de vue de leur teneur en adénine, guanine, hypoxanthine et xanthine. Les essais de l'aut. montrent que l'hypoxanthine crist. sous deux formes, l'une en octaèdres quadratiques sans eau de cris., l'autre en aiguilles, avec de l'eau de crist., très instable, passant facilement en la forme anhydre stable. Des sol. chaudes donnent touj. l'hypoxanthine anhydre. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 225-237 ; 15/8. Staatl. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

K. Windisch et **P. Schmidt**, *Sur les modifications que subit l'asperge par la conservation dans l'eau.* Quant. d'extrait, d'azote et de mat. minérales que perd l'asperge par macération. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 352-355 ; 15/9. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

K. Windisch et **K. Boehm**, *Contribution à la chimie des espèces de fruits.* Nombreuses données analytiques. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 347-352 ; 15/9. Oenochem. Versuchsst. Geisenheim a. Rh. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A.-E. Leach et **H.-C. Lythgoe**, *Vinaigres de cidre et types de pureté proposés.* Les vinaigres de cidre étant parmi les produits les plus fréquemment adultérés, les aut. se sont procuré une vingtaine d'échantillons de provenance absolument sûre, et ils donnent les résultats de leurs analyses pour servir de type dans le contrôle de ces vinaigres. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 4, 375-82 ; Avril. Massachusetts State Board of Health, Dep. of food and drug Inspection. (*L.*)

H. Imbert, Cellier et **Ros**, *Sur un cas peu fréquent de falsification du lait.* Addition de matières grasses pour masquer le mouillage. — *R. Intern. falsific.*, 1904, 17, 72-73 ; Mai-Juin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Vandam, *L'enrobage des cafés torréfiés et la recherche de la gomme laque et du copal.* Méth. basée sur la dissol. dans l'alc., lavé ensuite à la benzine. Tableau donnant la quant. de résidu alc. lavé à la benzine et à l'eau pour une série de cafés. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), 1904, 351-360 ; (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Beythien, *Sur la moutarde colorée. — Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel,* 1904, 8, 283-285 ; 1/9. Chem. Untersuchungsamt Dresden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P. Bohrisch, *Sur la recherche d'une coloration artificielle de la moutarde. — Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 285-286 ; 1/9 ; [Juin]. Chem. Untersuchungsamt Dresden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Ed. Max-Kay Chace, *L'emploi de l'acétate basique d'aluminium comme préservatif dans les saucisses.* L'aut. a trouvé plusieurs fois ce corps ajouté comme préservatif dans les saucisses. L'emploi doit en être absolum. rejeté, car il retarde la digestion stomacale et intestinale. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 6, 662-65 ; Juin. Food Lab., U. S. Dep. of. Agric. (*L.*)

A. Beythien, *Le makrobion.* Analyse d'une poudre saline comp. surtout de chlorure de sodium et de silice. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 287-288 ; 1/9, [Juin]. Chem. Untersuchungsamt Stadt Dresden. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

A. Bach et **R. Chodat**, *Recherches sur le rôle des peroxydes dans la chimie de la cellule vivante* VIII. *Sur la façon de réagir des peroxydases. — B.*, 1904, 37, 1342-1348 ; [23/3]. Pflanzenchemisches Lab. des Botanischen Instituts, Genf. (*G. Laloue.*)

A. Bach et **R. Chodat**, *Recherches sur le rôle des peroxydes dans la chimie de la cellule vi-*

vante. IX. *Vitesse de la réaction des peroxydases*. Pour mesurer les vitesses des réactions d'oxydat. qui sont provoquées par le système peroxydase-H^2O^2, les aut. en étudient l'act. sur HI et titrent l'I mis en liberté au moyen de $Na^2S^2O^3$. Ils sont amenés à conclure que la vitesse de cette réact. des peroxydases suit la loi de l'action des masses, ce qui permet de ranger les peroxydases dans la même classe que les enzymes lab, l'invertine et les catalases. — *B.*, 1904, 37, 2434-2440 ; [8/6]. Pflanzenchemisches Lab. des Botanischen Instituts, Genf. (*G. Laloue.*)

A.-J.-J. Vandevelde et **G. Leboucq**, *Nouvelles recherches sur la réaction de la catalase dans les liquides physiologiques*. Les aut. mettent en doute la théorie de Pozzi-Escot ; la catalase n'est pas une réductase, elle n'est pas en rapport avec la prés. des subst. alb., ce que prouvent les recherches ant. et nouvelles des aut. La résistance de la catalase à la chaleur sèche est cons. et peut se dét. quantit. Seule la théorie de Loew semble vraisemblable, de consid. la catalase comme ferment gén. chargé de prép. au sein des tissus l'oxygène naissant dont la prés. explique les réactions oxydantes énergiques au sein des milieux physiologiques. — *Handelingen 7e Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congres, 1903*, 1904, 7, 27-32. Gand. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

M. Harckmann, *Sur la présence de diastases dans les liquides physiologiques ; leur rôle et leur signification pathologiques*. La catalase indique la prés. de leucocytes ; sans l'intervention des glucosides, la réaction de la catalase est impossible. La catalase est une oxydase et prés. des analogies avec la fibrine qui se rencontre touj en même temps dans les liq. physiol. L'aut. se demande si la catalase n'est pas prod. par certains microbes. — *Handelingen 7e Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congres, 1903*, 1904, 7, 32-40. Tournai. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P. Mazé, *Sur l'isolement de la zymase des végétaux et des tissus animaux*. Revue crit. publ. aux A. de l'Inst. Pasteur. — *A. brasserie*, 1904, 7, 389-394 ; 10/9. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Bourquelot et **L. Marchadier**, *Etude de la réaction provoquée par un ferment oxydant indirect* (anaéroxydase). La réact. provoquée par un ferment oxydant indirect et H^2O^2 sur la vanilline est la même que celle qui est provoquée, en présence de l'air, par une oxydase proprement dite. L'action du premier de ces ferments ne réside pas dans une décomp. de H^2O^2 : en effet, en employant MnO^2 comme agent décomposant, on ne constate aucune modification du produit oxydable. L'oxygène dégagé sous l'action du ferment se trouve vraisemblablement dans un état moléculaire différent de celui qui est dégagé sous l'action du bioxyde. Quelques propriétés communes à l'oxydase indirecte et aux oxydases proprement dites paraissent relier entre eux ces agents d'oxydation : présence d'une assez forte proportion d'alcool, paralysée par de faibles quantités de CAzH. Les faits viennent à l'appui de l'hypothèse que les aéroxydases seraient un mél. de deux ferments : 1° une sorte d'hydroxydase, susceptible, au contact de l'air, de transformer H^2O en H^2O^2 ; 2° une oxydase indirecte décomp. ces derniers avec production de O actif. — *C. r.*, 1904, 138, 1432-1434 ; [6/6*]. (*A. Granger.*)

A.-J.-J. Vandevelde, *Recherches sur l'influence de solutions salines concentrées sur la force et l'énergie fermentatives*. L'emploi de sels non vénéneux a montré qu'il n'y a aucun rapport entre l'énergie ferment. et la press. osmotique, la conc. pondér. et moléc. Dans les cas de KCl, NaCl et AzH^4Cl, ainsi que $BaCl^2$, $SrCl^2$ et $CaCl^2$, on trouve que, pour les hautes conc., l'énergie fermentative diminue quand la press. osmot. augm. L'action des sels semble non physiologique, et porter plutôt sur la zymase que sur les cellules de levure. — *Handelingen 7e Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congres, 1903*, 1904, 7, 95-109. Gand. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A.-J.-J. Vandevelde, *Recherches sur la plasmolyse* (V). *Détermination de la toxicité des couleurs d'aniline*. Applic. de la méth. plasmolytique de l'aut. à la déterm. de la toxicité de 48 couleurs d'aniline ; 21 couleurs ont été trouvées non toxiques et 27 toxiques. Il n'existe aucun rapport entre la comp. chim. et la toxicité, pas plus qu'entre la couleur et la toxicité. — *Handelingen 7e Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congres, 1903*, 1904, 7, 86-95. Gand. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W. Heinisoh et **J. Zellner**, *La chimie du champignon des mouches* (*Amanita muscaria L.*). Les aut., dans le but d'isoler la muscarine dont ils poursuivent l'étude, ont recueilli 1000kgr. de champignon des mouches. L'analyse des cendres indique une très haute teneur en potasse et en ac. phosphorique et une teneur moindre en chaux ; la teneur en Cl, par contre, est beaucoup plus élevée que pour les autres champignons étudiés.

L'extrait à l'éther de pétrole consiste essentiellement en une graisse très riche en ac. palmitique et oléique libres ; on a trouvé, en outre, un corps, F. 154°, qui paraît être identique à l'ergostérine. — *M.*, 1904, 25, n° 6, 537-44 ; Juin. Bielitz, Chem. Lab. der k. k. Staatsgewerbeschule. (*L.*)

C. Bergtheil, *Fermentation de la plante indigo*. Voyez *Proc.*, 1904, 20, 199. — *Soc.*, 1904, 85, 870-892 ; Juin. (*Ed. Salles.*)

W.-P. Bloxam, *Notre connaissance actuelle de la chimie de l'indigo*. Pour déterminer de la quantité maxima d'indigo obtenable aux stages successifs de la préparation de l'indigotine employée comme étalon, l'aut. a estimé le pour cent d'azote des spécimens les meilleurs que l'on puisse obtenir et a trouvé qu'ils contenaient 90 % d'indigotine à peu près.

De l'indigo brut sublimé et purifié a été sulfoné et soumis à l'analyse à l'aide de permanganate ; on trouva de la sorte des résultats allant à 300 % du poids de substance prise.

Quant à l'indirubine, l'aut. s'est assuré que ce n'était pas un dérivé de l'indigo, car elle ne contient pas d'azote. — *Proc.*, 1904, 20, 150-160 ; 30/6.

S. Fokine, *Plantes dont les graines contiennent un ferment capable de décomposer les graisses en glycérine et acides gras*. Continuant ses recherches sur les plantes dont les graines sont capables

d'hydrolyser les graisses, l'aut. a trouvé une soixantaine de plantes jouissant de cette propriété et appartenant aux familles les plus variées. — Ж., 1903, 35, 1197-1204. (*Corvisy.*)

A. Romagnoli, *Etude sur les noix de Kilimanjara, en relation avec la qualité et la quantité d'huile qu'elles contiennent.* Les noix de Kilimanjara ou d'Inhambane sont les fruits de la *Telfaria pedata*. Elles ont un sarcocarpe fibreux et une graine qui forme à peu près 55 °/o du total. La graine peut fournir 48 °/o de son poids d'huile par pression à froid. Cette huile est presque neutre, ne donne pas les réactions des huiles de sésame et de coton, et possède les caractères suivants : D. à 17° = 0,918; Indice d'iode = 85,5 ; Indice de saponification = 184; Indice de réfraction à 25° (Zeiss) = 62,5 : Point de fusion des acides gras = 43°. — *Annuario Soc. Chim. di Milano*, 1904, 11, 71-72. (*Rossi.*)

H, Smith, *Note sur l'absence de la gomme et la présence d'un diglucoside dans le kinos de l'eucalyptus.* L'aut. montre par une série d'expériences que plusieurs eucalyptus ne contiennent pas de la gomme comme on le supposait, mais un tanin particulier de glucoside. L'insolubilité dans l'alcool de cette substance semble avoir été la seule raison de la considérer comme gomme. Ce corps a été obteau à un état aussi pur que possible par des pptations répétées par l'alcool des sol. aq. conc. Il fournit une série de bruns par mordançage des tissus, l'alumine donnant le plus beau. Par fusion avec KOH, il donne de l'ac. protocatéchique et non le phloroglucinol. — *Ch. N.*, 1904, 90, 68 ; 5/8. Royal Society of New-South-Wales. (*Laurent.*)

De Loverdo, *L'étouffage des cocons par le froid artificiel.* L'étouffage des cocons peut être obtenu aussi sûrement par l'action du froid que par celle de la chaleur, sous la condition de laisser séjourner la chrysalide, pendant près de 1 mois, à t. sèche et inférieure à 0°. Les résultats obtenus entre 0° et —8° sont sensiblement analogues; mais, entre ces deux t., il faut donner la préférence à la plus basse. Cet étouffage par le froid présente l'avantage de ne demander aucune manutention, en évitant les déchets causés par l'imperfection des séchoirs. L'étouffage par le froid pourrait avoir de l'intérêt pour le producteur en le libérant vis-à-vis de l'industriel qui possède les séchoirs. — *C. r.*, 1904, 138, 1434-1436 ; [6/6*]. (*A. Granger.*)

Maurice Nicloux, *Sur la glycérine du sang.* Réponse à des critiques formulées par M. MOUNEYRAT. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 653-655; 20/5. (*A. Granger.*)

Lucius L. van Slyke et **Edwin B. Hart**, *Etude de la digestion artificielle de quelques composés de caséine et de paracaséine contenus dans le fromage de « Cheddar » et de « Cottage ».* Les aut. se résument ainsi ;

1° En l'absence d'ac., la paracaséine n'est pas digérée par la pepsine, tandis que le monolactate de paracaséine (le principal comp. azoté du fromage de « cheddar » frais), le dilactate de paracaséine, le monolactate de caséine, le dilactate de caséine (fromage de « cottage » ou de Hollande) et le dichlorhydrate de caséine sont partiellement digérés. Le monolactate de paracaséine et celui de caséine, en l'absence d'ac., sont digérés plus que le dilactate de paracaséine et le dilactate de caséine:

2° En présence de 0,4 °/o d'HCl, le dilactate de paracaséine est digéré par la pepsine plus que le monolactate de paracaséine. Le monolactate de paracaséine et le dilactate, le monolactate de caséine et le dilactate et le dichlorhydrate de caséine sont digérés plus rapid. et plus complèt. en présence d'HCl libre qu'en son absence;

3° Le dilactate de caséine et le dichlorhydrate de caséine ne diffèrent pas en rapidité et en quantité de ceux qui sont convertis en comp. solubles par la pepsine;

4° L'addition d'ac. après le commencement de la digestion accroît la quantité de protéide digérée à la fois dans le fromage de « cheddar » et celui de « cottage »;

5° Le fromage de « cottage » fait avec le lait complet digère plus rap. que celui provenant du lait écrémé, à cause de la texture plus déliée de ce dernier. La graisse dans de tels cas ne retarde pas la digestion :

6° La rapidité de la digestion dépend en partie de la finesse de division des matières qui doivent être digérées. Le fromage de « cottage », comme on le consomme ordinairement, est dans un état de division plus fin que le fromage de « cheddar »;

7° Le fromage de « cottage » peut être regardé comme plus rap. digestible que le fromage de « cheddar » nouveau pour deux raisons : 1° Le dilactate de caséine, le principal constituant solide du fromage de « cottage », est plus digestible en présence de HCl libre que le monolactate de paracaséine, le principal constituant azoté du fromage de « cheddar » nouveau; 2° Le fromage de « cottage » est dans une condition mécanique telle qu'il est attaqué plus facilement par les agents digestifs que le fromage de « cheddar » nouveau. — *Am.*, 1904, 32, n° 2, 154-164 ; Août. (*E.* (*Theulier.*)

F. Marino-Zuco, *Sur une nouvelle toxine des urines.* En évaporant l'urine sous pression réduite, pptant le résidu par l'alcool, dissolvant le ppté dans l'eau et soumettant la sol. obtenue à la dialyse, l'aut. a isolé une nouvelle toxine, qui serait contenue dans l'urine en quantité de 0,3 — 0,5 par litre. L'action de cette toxine sur les animaux a été étudiée par M. R. ONORATO. — *G.*, 1904, 34, [II], 97-101 ; 30/8 : [25/3]. Gênes, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

Koningh, *Note sur l'urine de tortue.* Spécimen clair, réaction légèrement acide. Extrait sec 1,03; cendres 0,53 °/o. Résidu chauffé possède une odeur légèrem. aromatique. Cendre légèrem. phosphatée. Elle ne donne aucun ppté avec acide picrique. Abandonnée 2 jours dsns un tube à essai, celui-ci se recouvre d'un dépôt cristallin, transparent, ins. dans $C^2H^4O^2$ et donnant la réaction de la murexide. — *Ch. N.*, 1904, 90, 64 ; 5/8. (*Laurent.*)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL

DE

CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE[1]

APPAREILS

R.-J. Friswell, *Perfectionnement de l'appareil de* KIPP. Les inconvénients de l'appareil KIPP sont : 1° Usure rapide des liquides acides et ralentissement de la réaction ; 2° Grande qtté d'acide nécessaire ; 3° Recharge fréquente de l'appareil. La forme générale de l'app. modifié par l'aut. est la même ; la boule supérieure sur le côté inférieur porte une tubulure fermée par un tube à robinet. Dans la jonction de la boule supérieure et médiane passe un tube à entonnoir s'appliquant contre la paroi et maintenu par une application de glu marine ; il descend jusqu'au fond de la boule inférieure. Pour préparer H, par ex., on verse SO^4Zn conc. jusqu'au sommet de la boule inférieure par le tube à entonnoir, puis H^2SO^4 dans la boule supérieure jusqu'à affleurem. de l'entonnoir du tube. Il suffit alors d'ouvrir le tube de dégagem. du gaz : H^2SO^4 descend, en vertu de sa plus faible densité, s'élève sur la sol. conc. de $ZnSO^4$, provoque l'attaque ; la pression fait retourner le $ZnSO^4$ conc. dans la boule supérieure ou, étant très dense, il descend à la partie inférieure, d'où on peut s'en débarrasser par le tube à robinet. Il est nécessaire que l'appareil soit placé dans un endroit convenable et ne soit pas soumis à des déplacements. — *Ch. N.*, 1904, 90, 154 ; 23/9. (*Laurent.*)

H.-D. Gibbs, *Sur l'emploi des becs* BUNSEN *et des appareils à combustion en l'absence de gaz d'éclairage.* L'aut., privé de gaz d'éclairage, a cherché comment il pourrait utiliser les becs BUNSEN et les appareils à combustion. Dans ce but, il a employé les vapeurs fournies par la volatilisation de divers combustibles : gazoline, bzn., ligroïne, kérosène, alcools méthylique et éthylique, etc. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les vap. d'alcools ; afin que ces dernières ne se condensent pas dans les tubes, on les chauffe légèrement avec la flamme d'une lampe à alcool. L'aut. décrit toute son installation, qui est très simple et très pratique en l'absence de gaz. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 7, 760-64 ; Juillet. Cornwallis, Oregon Agric. College. (*L.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

Ph.-A. Guye et **St. Bogdan**, *Poids atomique de l'azote : Analyse par pesée du protoxyde d'azote.* La méthode consiste à peser un oxyde de Az dans un récipient fermé, puis à diriger cet oxyde dans un appareil fermé et contenant une spirale de Fe que l'on peut porter au rouge à l'aide d'un courant électrique. La pesée de l'appareil renfermant du protoxyde d'Az et celle de l'appareil renfermant la spirale de Fe avant et après donnent le poids d'oxyde de Az consommé et celui de l'O qu'il renferme. Le gaz était préparé par l'action de $NaAzO^2$ sur le chlorhydrate d'hydroxylamine. Pour peser ce gaz sous un petit volume, on le faisait se rendre dans un récipient contenant du charbon lavé, qui le condensait et dont il était possible de le faire se dégager sous l'action de la chaleur. La moyenne donne 14,007, qui se rapproche beaucoup plus des valeurs déduites des méthodes physicochimiques (14,004) que celles de STAS : 14,04 à 14,05. — *C. r.*, 1904, 138, 1494-1496 ; [13/6*]. Genève. (*A. Granger.*)

Ch.-L. Parsons, *Revision du poids atomique du beryllium.* Après un exposé critique des détermin. antérieures, l'aut. fait connaître la méthode qu'il a employée : elle consiste à faire l'analyse de deux comp. anhydres et bien crist. du Be, l'acétylacétonate et l'acétate basique $Be^4O(C^2H^3O^2)^6$; ce dernier, surtout, se prête bien au but poursuivi par la forte proportion de Be qu'il contient. La moyenne générale des résultats obtenus est $Be = 9{,}113 \mp 0{,}0043$. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 7, 721-40 ; Juillet. Durham, New Hampshire College. (*L.*)

L. Michaelis, *Sur l'application de la loi de l'action des masses dans la réaction entre la toxine et l'antitoxine.* Art. bibliographique. — *Biochemisches C. B.*, 1904, 3, 1-12 ; Août. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Vandenberghe, *Contribution à l'étude de la dissociation des corps dissous* (IV). Etude de la dissociation du polyaldéhyde œnanthique dans l'acétophénone, dans l'acétone et dans la diéthylacétone. A mesure que la t. d'éb. augm. la dissoc. augm. L'augm. de la dissoc. augm. le nombre des mol. diss., ce qui amène un abaissement du p. mol. obs. La dissoc. n'est pas influencée par la prés. d'une autre subst. dissoute, comme pour les associations moléc., et ne repond pas à toutes les lois de la dissoc. gazeuse. — *Bl. Académie* (Bruxelles), 1904, 821-832 ; 217, [3/6]. Gand, lab. de chimie gén. de l'Univ. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

1. Les extraits paraissant dans le *Répertoire* étant sans exception rédigés spécialement à son usage, leur reproduction *même avec indication de source*, est interdite.



H. Gillot, *Une contribution à l'étude des propriétés des mélanges : le point de fusion de quelques mélanges de sucres.* L'add. d'une petite quant. de sucre à un autre plus fusible ou moins fusible abaisse notablement le p. de fusion de cet autre. Quelle que soit la diff. entre les p. de fusion des comp., l'add. d'une petite quant. d'un él. peu fusible à un autre plus fusible abaisse touj. le p. de fusion du mél. à une t. inf. à celle de la fusion de l'él. le plus fusible. Quand les p. de fusion sont identiques ou très rapprochés, le mélange a un p. de fusion inf. Les courbes de fusibilité semblent montrer que les sucres mêlés peuvent former des comb. définies. — *Bl. Acad.* (Bruxelles), 1904, 834-854 ; 2/7. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

W. Meyerhoffer, *Sur la théorie des paires de sels réciproques.* Réponse à MM. Witt et Ludwig au sujet de la préparation du nitrite de baryum. — *B.*, 1904, 37, n° 5, 1116-20; 26/3 [23/2]. Berlin-Wilmersdorf. (*L.*)

W. Biltz, *Sur l'influence réciproque des substances en solutions colloïdales.* L'aut. résume ses longues recherches dans les trois propositions suivantes : 1° Les hydrosols de charges contraires se pptent réciproquement de leurs sol., sans addition d'électrolytes, à l'état de gels mélangés; les hydrosols de même charge ne se pptent pas ; 2° Pour la pptation réciproque complète de colloïdes de charges électriques opposées, le maintien de rapports de quantités déterminés est nécessaire. Dans l'action de deux colloïdes de charges électriques contraires en quantités variables, on remarque un optimum de pptabilité; si l'on dépasse, dans un sens ou dans l'autre, les conditions favorables de pptation, il n'y a plus de ppté; 3° Des pouvoirs de pptation égaux d'électrolyte et de colloïde se superposent. Dans beaucoup de cas, l'action due en apparence à l'électrolyte seul doit être attribuée à la subst. colloïdale qui existe dans la sol. de l'électrolyte. — *B.*, 1904, 37, n° 5, 1095-1116; 26/3, [11/3]. Gœttingen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

G.-D. Liveing, *Note sur la présence dans le Soleil de gaz de l'atmosphère de la Terre.* Humphreys a publié (*Astrophysical Journal*, 1904, 6) une liste des longueurs d'onde de 339 rayons brillants de la chromosphère, qu'il photographia à Sumatra pendant l'éclipse totale de mai 1901. L'aut. compare cette liste avec sa liste de longueurs d'onde des rayons des gaz atmosphériques les plus volatils et avec celle du xénon, krypton, argon publiée ensuite. Sur 339 de la liste de Humphreys, 209 ne diffèrent pas en longueur d'onde de plus d'une unité des rayons émis par les gaz de l'atmosphère de la Terre. Il est ainsi très probable que chaque gaz contenu dans l'atm. de la Terre se trouve aussi dans le Soleil. — *Ch. N.*, 1904, 90, 103-104 ; 26/8. (*Laurent.*)

G. Craig, *Absorption des gaz par le charbon et le coke.* L'aut. a fait des expériences dans le but de déterminer la nature et la qtté de gaz absorbés par le coke de lignite : 30gr. de coke absorbent 220cc. d'air. Dans une 2e expér., l'O absorbé a disparu pour se combiner avec H dans le coke en donnant de l'eau. Cette facile et extraordinaire oxydation à t. ord. fait supposer que le coke de lignite doit présenter une surface d'H et que dans un couple galvanique il agirait comme l'élém. positif d'une batterie de C ordinaire. J. Dewar a obtenu des résultats du même ordre avec le C de la noix de coco. — *Ch. N.*, 1904, 90, 109 ; 2/9. Chemical Lab., Glascow. (*Laurent.*)

James Dewar, *Nouveaux phénomènes des basses températures et applications scientifiques.* L'aut. envisage l'absorption des gaz par le C ; il a recours au C de noix de coco et les premiers résultats ont été communiqués (*Ch. N.*, 1904, 90, 73 et 90). Il montra le 1er qu'un peu de C contenu dans un tube plongé dans l'air liquide absorbe l'air avec grde activité. Dans une autre expér., il met de l'air à pression atm. dans un radiomètre de Crookes, relié avec un tube contenant du C. La girouette du radiomètre, d'abord immobile, commence à se mouvoir aussitôt que le C est plongé dans l'air liquide, ce qui indique une grde absorption : elle se ralentit et reprend son immobilité lorsqu'on le retire. Quand on fait passer un courant d'air sur C saturé avec air à — 185°, le gaz dégagé est d'abord Az, et le gaz dégagé par élévation de t. contient 80 °/o d'O. Tous les gaz sont absorbés en plus grde qtté à — 185° jusqu'à 0° ; l'hélium est absorbé en plus petites qttés, puis suivent le néon, H, Az, Argon, CO^2 et O. L'aut. a ensuite montré par une série d'expériences l'action de Az, O, H et Argon quand ils sont mis en contact avec C sous l'influence de l'air liquide. H serait complètement absorbé par C au point d'ébull. de l'H, et l'hélium à la t. de l'H solide (15° absolus). Il résulte de ces expériences que le point d'ébull. de l'hélium serait environ 5 ou 6° absolus. — *Ch. N.*, 1904, 90, 141 ; 16/9. (*Laurent.*)

D. Lagerlof, *Etudes thermochimiques.* L'aut. n'a publié que les deux premières parties de son mémoire. Nous reviendrons sur l'ensemble quand la publication sera terminée. — *J. pr.*, 1904 [2], 69, nos 7 et 12, 273-309 et 513-544 ; 12/4 et 28/6. Helsingfors. (*L.*)

M. Berthelot, *Emanations et radiations.* Une émanation elle-même n'est pas nécessairement simple ; elle renferme le plus souvent des corps divers. En condensant les émanations on arrive malheureusement à des poids si petits qu'ils échappent à nos mesures pondérables. L'aut. rappelle que certains phénomènes peuvent ne pas affecter le poids des corps d'une manière appréciable et insiste pour que les observateurs se mettent en garde contre des interprétations singulières déduites parfois de l'amour du merveilleux. Dans ce cas particulier il importe de ne partir que d'expériences irréprochables. — *C. r.*, 1904, 138, 1553-1555 ; [20/6*]. Paris, Collège de France. (*A. Granger.*)

C.-H. Wind, *Sur les électrons.* — *Chemische Weekblad*, 1904, 1, 664-680 ; 30/7. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Hantzsch, *Notice sur les électrolytes amphotères et spécialement sur l'acide cacodylique.* L'aut. montre que, contrairement aux affirmations de von Zawidzki, l'ac. cacodylique est un ac.

monobasique tout à fait normal, dont le sel de Na est hydrolysé conformément à ce qu'on déduit de sa constante d'affinité. D'autre part, l'ac. cacodylique forme comme base des sels avec HCl et $HAzO^3$; ils répondent aux form. $(CH^3)^2As(OH)^2Cl$ et $(CH^3)^2As(OH)^2.OAzO^2$, et dérivent du trihydrate $(CH^3)^2As(OH)^3$; ce ne sont pas des sels à dissociation normale ; ils ont plutôt le caractère d'éthers. — *B.*, **1904**, **37**, nº 5, 1076-84 : 26/3, [7/3]. (*L.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

E. Erdmann et **F. Bedford**, *Sur la préparation à l'état pur et les propriétés de l'oxygène liquide.* Après divers essais, les aut. sont arrivés à obt. de l'oxygène absol. pur par l'act. de l'ac. sulfurique mélangé d'eau oxygénée sur le bichromate de potassium, et cela dans un app. de KIPP ordinaire. Cet oxygène liquéfié bout à — 181°,8 à la pression ordin. ; sa tension de vapeur est de 231mm. à — 192°,5.

L'oxygène liquide a une faculté d'absorption extraordinaire pour l'azote. A 191°,5, il dissout 458 fois son vol. ou 50°,7 % de son poids de ce gaz. — *B.*, **1904**, **37**, nº 5, 1184-93 ; 26/3 : [14/3]. Halle-a-S., Univ. Lab. für angew. Chemie. (*L.*)

E. Erdmann, *Sur la composition et la température de l'air liquide.* L'aut. a observé que l'air se liquéfie à des t. qui varient de — 193°,2 à — 194°,5, la teneur en oxygène dans le liquide variant de 28 à 57 %. — *B.*, **1904**, **37**, nº 5, 1193-96 ; 26/3 : [14/3]. Halle-a-S., Univ. Lab. für angew. Chem. (*L.*)

W.-P. Jorissen, *L'auto-oxydation et l'activation par l'oxygène (fin).* L'aut. expose les hypothèses concernant le phosphore, le zinc, le plomb, les sulfites, la triéthylphosphine, la térébenthine, le pinène, le benzaldéhyde, ainsi que la formation des peroxydes de benzoyle et de benzoylacétyle. — *Chemisch Weekblad*, **1904**, **1**, 817-832 ; 15/10, [Sept.-Oct.]. Helder. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Edgar-P. Perman, *Décomposition et synthèse de l'ammoniac. Décomposition de l'AzH^3 par la chaleur.* Lorsque l'on décompose AzH^3 par la chaleur, il n'y a aucun équilibre jusqu'à la décomposition complète ou presque complète et la réaction est mono-moléculaire.

Synthèse directe de l'AzH^3 par la chaleur. Pour résoudre cette question d'équilibre, l'aut. a essayé de l'obtenir par synthèse. La combinaison n'a lieu qu'en présence d'un agent catalytique et on en obtient seulement des traces d'AzH^3.

Décomposition et synthèse de l'AzH^3 par l'électricité. On obtient des traces d'AzH^3 par l'action de l'étincelle sur un mélange d'Az et d'H ; avec l'appareil utilisé, l'équilibre est établi au bout de 30m. On obtient approximativem. le même équilibre par la décomposition de AzH^3 par l'étincelle ; mais, si on maintient le volume constant, plusieurs heures sont nécessaires pr atteindre ce point. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 182 ; 7/10. (*Laurent.*)

W. Oechsner de Coninck, *Synthèse de sulfates par le procédé de* M. SPRING. Traitement de l'hydrate uranique et des oxydes de Ni et de Co par porphyrisation dans des mortiers de porcelaine avec le léger excès de sulfate acide de sodium. — *Bl. Acad.* (Bruxelles), **1904**, 833 : 2/7, [24/6]. Montpellier. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. Edwards et **R. Hodgkinson**, *Note sur les acétylures doubles.* Les aut. ont étudié l'action de C^2H^2 sur un grd nbr. de sels avec l'intention d'obtenir un explosif de sûreté convenable pour les usages militaires. Les acétylures d'Ag ont été étudiés particulièrement. C^2H^2 purifié est mis en contact avec une sol. d'Ag ou en suspension dans l'eau bouillante. Un certain nbr. de sels organiques, tels que l'acétate, le benzoate, le butyrate d'Ag, donnent le même acétylure que celui obtenu avec $AgAzO^3$ neutre ou légèrement alcalin. Les solut. de sels d'Ag dans CAzK ou le thiosulfate sont sans action sur C^2H^2, mais le thiocyanate pur est décomposé. Le produit obtenu est explosif : il contient S et CAz, mais n'a pu être obtenu à l'état pur. Dans une sol. bouillante de bichromate d'Ag, C^2H^2 ppte un sel rouge orangé de composition $Ag^2OC^2H^2, Ag^2Cr^2O^6$, tandis que CrO^3 est mis en liberté. Séchée, cette subst. est sensible au frottement et explose violemment à 157°. Les composés obtenus avec les sulfate, sénélate, tungstate et molybdate d'Ag sont bcp moins sensibles qu'avec le $Ag^2Cr^2O^7$. Les composés préparés avec le phosphate et le vanadate sont obtenus difficilement ; ils explosent faiblement et d'une manière spéciale. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 140 ; 16/9. (*Laurent.*)

R. Hodgkinson et **A. Coote**, *Sur quelques réactions entre les sels d'ammonium et les métaux.* AzO^2AzH^4 fondu ou en solut. aq. agit vigoureusement sur qq. métaux. Il y a une différence très sensible entre l'action sous ces 2 états. Cd placé dans AzH^4AzO^3 saturé à 0° se dissout rapid. sans dégag. de gaz ; le liquide devient alcalin par suite de la formation de AzH^3. A 100°, l'Az se dégage et Cd cesse de se dissoudre. La solut. contient alors AzH^3 libre, des nitrites de Cd et d'AzH^4. — Zn et Mg agissent d'une manière analogue ; mais, par suite de la formation de sels doubles, la réaction n'a pas lieu si rapid. qu'avec Cd. — Al, Fe, Hg et Ag sont sans action en solut. aq., mais Ni, Cu, Pb, sont légèrement actifs. Pb se recouvre de nitrite insol. Le nitrite d'AzH^4 fondu n'a aucune action sur Fe, Hg ou Al ; Ag est légèrement attaqué. Cd avec le nitrite d'AzH^4 fondu dégage un peu d'AzH^3 ; il se forme un nitrate métallique. Ceci nécessite le départ d'H qui réduit le nitrate en nitrite, lequel immédiatem. réagit avec le sel d'AzH^4 par dégager Az. Cd en poudre se dissout dans une solut. de nitrite d'aniline ; si la t. est maintenue en dessous de 10°, aucun dégagement appréciable de gaz n'a lieu, et on obtient avec un bon rendement le diazoaminobenzène. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 142 ; 16/9. (*Laurent.*)

P. Fireman, *Action du chlorure d'ammonium sur certains chlorures.* I. *Action sur les chlorures métalliques.* Le chlorure d'Am réagit sur le pentachlorure de Sb à haute t. suivant l'équat. : $3\ SbCl^5 + 2\ AzH^4Cl = 3\ SbCl^3 + 8HCl + Az^2$. Le chlorure d'Am ne réagit pas sur le tétrachlorure d'étain même à 400° après plusieurs jours. Avec le tétrachlorure de Ti, vers 400°, il y a form. d'un sel double. Avec le chlorure ferrique à 420°, il y a réact. d'après l'équat. : $3\ FeCl^3 + AzH^4Cl = 3\ FeCl^2 + HCl + Az$. Avec le chlorure de cuivre, il y aussi réact. à 410° : $3\ CuCl^2 + AzH^4Cl = 3CuCl + 4HCl + Az$. Enfin, avec le chlorure mercurique, il y a form. d'un sel double. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 7, 741-47 ; Juillet. (*L.*)

W.-S. Hendrixson, *Action de l'acide chlorique sur les métaux.* L'action de l'ac. chlorique sur les métaux est très variable, depuis l'act. sur la Na et K, où l'équivalent presque complet d'H est mis en liberté et où la réduction de l'ac. est très faible, jusqu'à l'act. du même ac. sur Fe, Sn et Cu, où il ne se dégage pas d'H et où l'équivalent du métal se retrouve dans la quant. d'ac. réduit. Comme la t. ainsi que la conc. de l'ac. sont presque identiques dans chaque cas, la réduct. ne peut pas être expliquée par le dégag. de H à l'état naissant. Dans le cas de Fe, Sn et Bi, il est évident que des oxydes se forment d'abord aux dépens de l'O de l'ac., puis ces oxydes se dissolvent dans l'excès d'ac. ou restent insol. comme pour le Bi. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 7, 747-58 ; Juillet. Grinnell, Iowa College. (*L.*)

P. Lebeau, *Sur la décomposition, sous l'action de la chaleur et du vide, d'un mélange de carbonate de calcium et d'un carbonate alcalin.* Des expériences ont été faites sur des mél. de $CaCO^3$ et Cs^2CO^3, $CaCO^3$ et Rb^2CO^3, $CaCO^3$ et K^2CO^3, $CaCO^3$ et Na^2CO^3. La décomposition peut être obtenue d'une façon complète sous l'action de la chaleur et du vide. Après décomposition totale il reste de la CaO pure. La décomp. se produit moins facilement que celle de $CaCO^3$ seul et dès le début la tension est notablement inférieure à celle de composé à la même t. ; ce fait permet de supposer l'existence de carbonates doubles de Ca et de métal alcalin possédant des tensions de dissociation différentes. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1496-1498, [13/6*]. (*A. Granger.*)

P. Lebeau, *Sur la production de mélanges isomorphes de chaux et de lithine.* En fondant un mél. de $CaCO^3$ et Li^2CO^3 dans un courant de CO^2, on obtient un produit fondu limpide se solidifiant en une masse cristalline. H^2O la désagrège en laissant voir des cristaux aciculaires bien différents de ceux des carbonates de Ca et de Li; ces cristaux sont détruits par un excès de H^2O. Sous l'action de la chaleur et du vide il y a dissociation, et les tensions observées sont intermédiaires entre celles de $CaCO^3$ et Li^2CO^3. Après dissociation totale, il reste des mélanges isomorphes parfaitement cristallisés de CaO et Li^2O. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1602-1604, [20/6*]. Paris. (*A. Granger.*)

E. Berger, *Sur un phosphite ferrique basique.* Fe^2O^3 hydraté se dissout dans PO^3H^3. L'eau ppte la solut. en blanc; le ppté lavé longtemps avec H^2O froide forme une poudre blanche de composition fixe $(PO^3H)^6Fe(OH)^2.5H^2O$. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1500-1501, [13/6*]. (*A. Granger.*)

W.-R. Lang et **C.-M. Carson**, *Composés du chlorure chromique avec les ammoniaques substituées.* Mém. déjà paru dans *Soc.*, et analysé au *Rép.* — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 7, 758-59 ; Juillet. Toronto Univ., Chem. Lab. (*L.*)

W. Oechsner de Coninck, *Note sur le chlorure de cobalt.* Quand on essaie d'isoler par dist. sous pression réd. l'hydrate de chlorure de Co contenu dans une sol. de ce chlorure dans le glycol, on n'obtient que le chlorure tétrahydraté, ou son mélange avec le dihydrate. — *Bl. Acad.* (Bruxelles). **1904**, 832 ; 2/7 : [24/6]. Montpellier. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Joannis, *Sur quelques sels cuivreux.* On peut obtenir un formiate cuivreux $(H.CO.O)^2Cu^2$, $4AzH^3$, $1/2\ H^2O$ en faisant agir AzH^3 sec dans des tubes contenant l'un $AzH^4.CO^2H$ et l'autre Cu^2O. En refroidissant le système, le gaz se liquéfie. Ces tubes sont reliés l'un à l'autre et l'on ferme ensuite le système quand il y a suffisamment de liquide pour dissoudre tout le sel ammoniacal. On fait ensuite couler la solution sur Cu^2O et l'on refroidit pour éviter un trop grand excès de pression. Un sel se dépose par refroidissement : c'est le formiate précédent que l'on lave avec AzH^3. Le même procédé s'applique à la préparation du benzoate : $(C^6H^5COO)^2Cu^2$, $5AzH^3$. Ces sels sont bleu pâle et blanc bleuâtre ; ils s'altèrent au contact de l'air. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1498-1500 ; [13/6*]. (*A. Granger.*)

V. Kohlschütter, *Sur les combinaisons complexes du cuivre.* Si l'on dissout un sel de Cu dans AmOH conc. et qu'on ajoute du sulfocyanure de K, il se sépare un sel bleu crist. $[Cu(AzH^3)^4](CSAz)^2$. En sol. aq., le sulfocyanure ppte un sel bleu clair $Cu(AzH^3)^2(CSAz)^2$; mais ce dernier, en présence d'un excès d'AmOH conc., se transf. dans le premier sel. On observe le même phén. avec les sol. de chlorure de cuivre : AmOH y ppte d'abord le comp. $Cu(AzH^3)^2Cl^2$, mais en présence d'un excès d'AmOH, le ppté se dissout avec form. du sel complexe $[Cu(AzH^3)^4]Cl^2$. Avec l'iodure de cuivre, il en est encore de même, mais le passage du premier au deuxième comp. semble se faire par l'interméd. de la combin. $[CuI(AzH^3)^2]I$, qui n'a pu être isolée, mais dont l'existence paraît certaine.

Appliquant ces faits à l'étude de l'électrolyse des sol. aq. de sels de cuivre, l'aut. admet que les cathions cuivriques sont des complexes renf. des mol. d'eau $[CuCl\ (H^2O)^3]+$ et $[Cu(H^2O)^4]++$. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1153-71 ; 26/3 : [14/3]. Strasbourg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

H. Moissan et **K. Hoffmann**, *Sur un nouveau carbure de molybdène MoC.* En chauffant au four électrique, dans un creuset de charbon, un mél. de 25gr. de fonte de Mo, 25gr. Al et 0gr.,2 de coke de pétrole, on obtient avec 3m. de chauffe, sous 100v. et 500a., un culot métallique présentant des

cristaux foncés dans un excès de cristaux lamellaires jaunes de carbure de Al. On pulvérise la masse et la traite d'abord par une solut. sat. de KOH ou NaOH. Quand il ne se dégage plus de gaz, on fait agir H^2SO^4 pendant 20h. environ, l'ac. étant étendu de 1/3. Après plusieurs attaques semblables on lave à froid avec HCl et sèche. Il reste une poudre grise cristalline mêlée de graphite ; on sépare les deux matières au moyen de $CHBr^3$. MoC est gris et dur, $D^{18} = 8,4$. F, Cl, Br l'attaquent de même qu'un mél. de HCl ou Br. Il brûle dans O et s'oxyde dans $KAzO^3$ et $KClO^3$ en fusion. On a dosé Mo dans ce corps en traitant le carbure par $HAzO^3$ ce qui le transforme en MoO^3; pour doser C on attaque le composé par Br et HCl. Il reste comme résidu du C que l'on transforme en CO^2 par O. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1558-1561 ; [20/6*]. Paris, Lab. de Chim. gén., Fac. des Sc. (*A. Granger.*)

A. Stahler et **B. Denk**, *Sur le tétraiodure de zirconium ZrI^4*. Les aut. partent du carbure de zirconium obt. au four électrique ou du Zr métall. et le chauffent dans un tube de porcelaine en faisant passer un cour. de HI. A 490° pour le carbure, à 340° pour le métal, il se prod. une vive réact. avec form. d'un sublimé couleur de rouille. Ce corps, purifié par lavage au bzn. et à l'éther, est le tétraiodure de zirconium, ZrI^4, poudre jaune crist., fumant à l'air, donnant des prod. d'add. avec 4 et 8 mol. d'AzH^3.

Les aut. ont prép. d'autre part un oxyiodure $ZrOI^2.8H^2O$ en décomp. le tétraiodure par l'eau et traitant l'hydrate obt. par HI conc.; aig. incol., sol. dans l'eau et l'alc. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1135-39 : 26/3, [9/3]. Berlin I chem. Inst. der Univ. (*L.*)

Métallurgie.

Léon Guillet, *Nouvelles recherches sur la cémentation des aciers au carbone et des aciers spéciaux*. Les céments renfermant des sels de K n'ont pas une vitesse de pénétration constante. L'Az contenu dans la boîte de cémentation intervient dans l'utilisation de certains céments en formant un cyanure ; cet Az ne s'épuise pas.

La cémentation est retardée par les éléments dissous dans le fer, tandis que ceux qui semblent être à l'état de carbure double avancent la cémentation. Le fer y dissout bien le C à la t. ordinaire. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1600-1602 , [20/6*]. (*A. Granger.*)

Hector Pécheux, *Sur les alliages de l'aluminium avec le bismuth et le magnésium*. Les alliages de Bi à teneur en Al plus faible que 70 % sont hétérogènes. En les coulant on a à la partie inférieure un alliage à excès de Bi, au milieu un alliage à environ 70 % d'Al, au-dessus un alliage à 90 % de Al. On peut obtenir des alliages homogènes en partant de teneurs plus élevées que 70 %. Ces alliages sont sonores et cassants et à points de fusion intermédiaires entre ceux des composants ; leur fusibilité se rapproche de celle de Al. Ils sont inoxydables à l'air sec ou humide ; les ac. et les alcalis les attaquent.

Mg et Al peuvent s'allier à partir de 65 % de Al. Au-dessous de cette teneur, on a un excès de Mg, restant à l'état d'éponge. Ces alliages sont inoxydables à la t. ordinaire ; les ac. et les alcalis les attaquent ainsi que H^2O. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1501-1503 ; [13/6*]. (*A. Granger.*)

Hector Pécheux, *Sur les alliages de l'aluminium avec le magnésium et l'antimoine*. Par fusion directe au creuset, l'aut. a obtenu des alliages de Al et Sb ayant pour formules : $SbAl^{10}$, $SbAl^{25}$, $SbAl^{35}$, $SbAl^{40}$ et fondant de 760° à 730°. Ces alliages sont inaltérables à l'air et sont sans action sur H^2O à la t. ordinaire ; à 100° Sb Al^{30} décompose H^2O. Les ac. attaquent ces alliages ; la solut. de KOH dissout Al seul. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1606-1607 ; [20/6*]. (*A. Granger.*)

Matériaux de Construction, Revêtements, Masses plastiques

G.-T. Beilby, *Action de certains gaz sur le verre dans le voisinage des métaux chauffés*. Dans une note précédente (*British Association*, Southport, **1903**), l'aut. a décrit la formation des halos aux environs des feuilles métalliques sur les vases en verre quand ceux-ci sont chauffés à une t. suffisante en présence des produits de combustion du gaz de houille et de l'air. Ces halos et ces images consistent en produits de décomp. du verre lui-même, silice et sels alcalins sol., et l'agent chimique de décomposition est l'un ou l'autre des gaz de l'atmosphère environnante. L'aut. a fait une série d'exp. qui lui permettent de conclure que cette attaque du verre est due à l'action de SO^3 sur les silicates. Quand cette action est légère, l'image formée peut être enlevée par lavage, en laissant une surface bien polie ; mais, après une action plus longue, la surface du verre est attaquée si profondément que l'attaque est permanente. L'examen microscopique montre que la surface du verre n'est pas cristalline, mais granulaire et ressemble bp à celle produite par l'action d'un mélange d'HF et d'air. L'humidité attaque aussi le verre, mais cette action est si légère qu'on l'a seulement observée dans le voisinage du Pt chaud. Quant à la cause de la localisation de cette décomposition dans le voisinage du métal chauffé, elle n'est pas encore bien déterminée. On peut supposer que c'est la présence du métal chauffé qui détermine la combinaison de SO^2 et O et par suite l'attaque, ou bien on peut l'attribuer à l'ionisation produite par le métal chaud. Des expér. plus concluantes seraient nécessaires. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 180-181 ; 7/10. (*Laurent.*)

H. Fischer, *Sur les ciments d'asbeste*. Ils sont formés de ciment et d'asbeste, auxquels on fait subir un traitement spécial après mélange ; ils ont l'aspect d'une poudre très fine vert ardoise. D = 1,2 ; ils sont généralement livrés en sacs de 85kg. En Allemagne, leur emploi se généralise de plus en plus, par suite de leurs propriétés remarquables : ils sont absolument imperméables à l'eau, résistent au feu sans s'effriter, et présentent une grande résistance aux agents chimiques, aux eaux salées ou ammoniacales, à CO^2, aux liquides acides et alcalins moyennement concentrés. Ces

propriétés permettent de l'employer pour garnir la maçonnerie des bassins, fosses d'aisances, cheminées d'usines, réchauffeurs d'air et séchoirs, construction de conduites, caniveaux, etc. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 519-521 ; 15/4. (*L. François.*)

G. Giutti, *Sur la présence du plomb dans les glaçures des capsules et des creusets de porcelaine.* D'après les recherches de l'aut., les glaçures des objects de porcelaine employés dans l'analyse chimique contiennent ordinairement du plomb. On doit donc en tenir compte lorsque l'on veut rechercher le plomb dans les substances alimentaires. — *Staz. sperim. agrarie*, 1904, 37, 352-357. Vienne. (*Rossi.*)

F. Krell, *Une nouvelle matière réfractaire : le siloxikon.* La composition de ce produit n'est pas connue d'une façon certaine ; on lui attribue l'une des formules Si^2C^2O ou Si^7C^7O. C'est une matière verdâtre, d'une dureté ordinaire, D = 2,45 ; sa valeur réside dans sa résistance aux hautes t. et aux acides et aux bases, de sorte qu'on peut l'employer avantageusement comme matière indifférente pour la garniture des fours, et remplacer ainsi le graphite ou le fer chromé. Elle résiste parfaitement aux métaux en fusion, scories ou gaz chauds. HF seul l'attaque lentement à haute t. Pour l'usage, la mat. est pulvérisée, humectée d'eau et moulée en briquettes. La Société Acheson fabrique cette mat. en grand dans des fours électriques spéciaux de grand volume et dans lesquels la t. ne dépasse pas 2800°. Le mélange employé est formé de sable, de coke et d'un peu de sciure de bois ; la réaction est la suivante : $2SiO^2 + 5C = Si^2C^2O + 3CO$. — *Z. angew. Ch.*, 1904, 17, 591-91 ; 29/4. (*L. François.*)

ÉLECTROTECHNIQUE

F. Foerster et **Erich Müller**, *Electrolyse des chlorures alcalins en présence de dérivés fluorés.* Siemens et Halske ont breveté un procédé d'oxydation électrolytique des chlorures alcalins en présence de HF. F décomposerait H^2O, et l'O naissant mis en liberté oxyderait directement les chlorures sans passer par l'intermédiaire de l'hypochlorite (*D. R. P.*, n° 153.859, kl. 12, i). Les aut. montrent qu'en sol. de chlorure fluorée et *neutre*, les ions F n'ont aucune influence notable, et l'addition de quantités même notables de F n'empêche nullement la formation intermédiaire d'hypochlorite. En opérant comme le veut le brevet, on obtient un rendement élevé, non point par le fait du fluor, mais par le fait de l'acidité de la sol. ; c'est cette dernière qui abaisse la teneur en hypochlorite. Les aut. paraissent s'adjuger la priorité de l'électrolyse en solution acide ; leur mémoire du *Z. f. Electroch.*, 1902, 8, est pourtant postérieur au brevet français de Corbin qui est de 1901 (B. F., 309.351). — *Z. f. Electroch.*, 1904, 10, 781-783 ; 30/9 : [3/9]. Dresde, Electrochem. Lab. der Techn. Hochschule. (*O. Dony.*)

Horst Kretzschmar, *L'action du brome sur l'alcali et l'électrolyse des bromures alcalins.* Ce long mémoire éclaire tous les points principaux de la théorie de l'électrolyse des bromures alcalins. Les résultats principaux peuvent s'exprimer d'après l'aut. comme suit. L'action du Br sur l'alcali donne d'abord l'hypobromite par voie des deux réactions réversibles $Br^2 + NaOH \rightleftarrows HOBr + NaBr$, et $HOBr + NaOH \rightleftarrows NaBrO + H^2O$; quand une mol. de Br agit sur un équiv. d'alcali, des quantités notables de l'un et de l'autre restent libres. De même que HOCl réagit avec NaClO pour donner du chlorate, $2\ HOBr + MOBr \rightarrow MO^3Br + 2HBr$; cette réaction est beaucoup plus rapide que son analogue génératrice de $NaClO^3$, et grâce à l'hydrolyse notable de l'hypobromite, elle marche déjà en sol. faibl. alcaline. En sol. alc. 0,7. N, NaBrO et NaClO sont également stables ; s'il y a plus d'alcali, NaBrO se transforme en $NaBrO^3$ par une autre voie : $3NaBrO \rightarrow 2NaBr + NaBrO^3$. Cette dernière équation exprime toutefois une réaction très lente.

Dans l'électrolyse de sol. *neutre* de NaBr, il se dégage du Br libre qui réagit avec NaOH venant de la cathode ; la conc. en NaBrO atteint après quelque temps une valeur fixe et le liq. s'enrichit en $NaBrO^3$. Avec une anode de platine poli, l'enrichissement en NaBrO provoque un dégag. plus fort d'O libre ; il ne dépasse pas 9 % du courant ; avec une anode platinée, le dégag. d'O est très faible et le rendement en $NaBrO^3$ presque théorique. La conc. maxima en NaBrO croît avec la teneur en NaBr, la densité de courant et s'abaisse si la t. s'élève ; elle est plus grande avec une anode platinée. En sol. *alcaline forte*, dès le début il se forme assez bien du bromate ; en sol. alcaline normale, il peut encore se former du Br libre et plus facil. sur une anode platinée, une teneur élevée en NaBr et une haute densité de courant. S'il ne se forme point de Br libre à l'anode, il ne peut se développer qu'une faible conc. en hypobromite ; le dégag. anodique d'O n'atteint guère toutefois que 10 %.

L'aut. accompagne ces résultats expérimentaux, qui viennent compléter ceux que nous possédons déjà sur l'électrolyse de KI, NaI, KCl, NaCl, par des considérations théoriques adéquates. Citons notamment : En présence d'un excès d'alcali, il peut y avoir oxydation primaire de l'hypobromite à l'anode : $NaBrO + 2O = NaBrO^3$. A l'opposé du chlorate, qui se forme souvent dans l'électrolyse par voie de décharge des ions ClO, c'est-à-dire par la décomposition anodique de l'hypochlorite, la décharge des ions de l'hypobromite ne joue aucun rôle dans la formation du bromate. La croissance du poids atomique de l'halogène s'accompagne d'un accroissement de vitesse dans la formation des dérivés halogénés suivant l'équation : $2HOX + MOX = MXO^3 + 2HX$. En résumé, si on récapitule les différents modes de formation des composés halogénés oxygénés, on a : le chlorate se forme en sol. *acide* par voie secondaire, en sol. neutre et très alcaline, par décomp. des ions de l'hypochlorite ; le bromate se forme en sol. neutre et acide, par voie secondaire ; en sol. alcaline par oxydation anodique de l'hypobromite ; l'iodate se forme toujours par voie secondaire

grâce à la vitesse considérable de l'équation : $2HIO + KIO = KIO^3 + 2HI$. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 789-817 ; 7/11. Dresde, Electrochem. Lab. der Techn. Hochschule. (*O. Dony*.)

Erich Müller, *Influence d'ions indifférents sur la formation électrolytique de l'acide periodique et de ses sels*. Quand on soumet une sol. neutre de KIO^3 à l'oxydation d'une anode de platine, il se forme fort peu de periodate ; en présence de chlorure, sulfate, chlorate, etc., il s'en forme en quantité notable. Des ions tels que Cl, SO^4, ClO^3, qui sembleraient devoir être inactifs, facilitent donc l'apparition de KIO^4. MÜLLER constate que l'ion F est également particulièrement actif à ce point de vue ; l'introduction d'HF provoque l'élévation subite spontanée du potentiel de l'anode ; concurremment le periodate apparaît. L'ion F a donc pour effet, suivant MÜLLER, d'augmenter la tension nécessaire pour la décharge de l'oxygène. Quand on remplace l'anode de platine par une anode en PbO^2, le rendement en periodate s'élève également ; mais dans ce cas, le potentiel de l'anode est inférieur, à intensité égale, à celui de l'anode de platine ; le PbO^2 exerce ici une influence catalysatrice sur la réaction considérée. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 753-756 ; 23/9 : [27/8]. Dresde, Electrochem. Lab. der techn. Hochschule. (*O. Dony*.)

Erich Müller, *Sur une méthode de préparation des persulfates*. L'aut. a montré que les ions F et Cl favorisent notablement l'oxydation électrolytique de l'iodate en periodate. ELBS a montré que les ions Cl jouent le même rôle dans la formation anodique du persulfate. L'aut. recherche si, par analogie, F joue un rôle analogue ; il en est ainsi. L'addition de quantités notables de HF à la solution de K^2SO^4 permet d'obtenir sur une anode de platine poli de 7^{cm^2} un rendement de 20 à 30 % supérieur ; avec Na^2SO^4, qui donne plus difficilement $Na^2S^2O^8$ que son analogue potassique, le rendement qui était de 1 % sans HF s'est élevé jusqu'à 40 % et plus en présence de ce dernier. Toutefois, l'état de l'anode est d'une importance capitale ; plus elle est polie, plus elle paraît convenir. Quant au mécanisme d'action des ions F, l'on observe que l'addition de HF a pour effet d'élever considérablement et presque subitement le potentiel de l'anode, et il émet l'opinion que les ions F ont le pouvoir d'élever la « surtension » de l'O sur le platine poli. Chose singulière, SKIRROW, qui a le premier (*Z. f. anorg. Chemie*, **33**, 25) découvert l'influence favorable de F sur certaines oxydations, n'a obtenu aucun $H^2S^2O^8$ en présence de HF pendant l'électrolyse de H^2SO^4. MÜLLER n'a point encore étudié soigneusement l'influence de F dans le cas de l'oxydation des sol. sulfuriques *acides*. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 776-781 ; 30/9 : [4/9]. Dresde, Electrochem. Lab. der Techn. Hochschule. (*O. Dony*.)

A. Skrabal, *Sur le fer électrolytique*. Deux procédés principaux conduisent à deux métaux différents : A) anode de fer, sel ferreux comme électrolyte, intensité et tensions faibles ; B) anode de Pt, sel ferreux complexe comme électrolyte, i. et f. é. fortes. Le métal A est blanc d'argent, compact, exceptionnellement dur ; le métal B, gris, moins compact et moins dur. L'aut. donne une liste des variantes du procédé A et une méthode commode, selon lui, d'un procédé B ; il opère en sol. *très pure* d'oxalate double de Fe et AzH^4 ; son métal est blanc d'argent et cristallin, se dissout très lentement dans H^2SO^4 aq., se rouille lentement, et est à peine attaquable par l'eau d'iode. Certain fer électrolytique est aussi dur que l'acier et se brise comme verre à la flexion ; le chauffage au rouge le rend flexible. Le fer ordinaire étant d'autant plus tendre qu'il est plus pur, la dureté spéciale du fer électrolytique a été attribuée à des impuretés, Az, AzH^4 ou surtout H. L'aut. tache d'établir que cette opinion n'est pas fondée et que le Fe électrolytique dur et le même fer, amolli par calcination, sont deux états allotropiques du même métal. Le mémoire est illustré de deux micrographies relatives à la structure du fer électrolytique. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 749-752 ; 23/9 : [26/8]. Vienne, Lab. f. anal. Chemie der k. k. Techn. Hochschule. (*O. Dony*.)

F. Förster et **A. Piguet**, *Sur l'électrolyse de l'acétate de potassium*. L'équation fondamentale du phénomène de l'apparition de l'éthane dans l'électrolyse de l'acétate, signalée par KOLBE, impose un rapport d'égalité entre le volume de H dégagé à la cathode et le volume de C^2H^6 libéré à l'anode. En réalité, le volume d'éthane est toujours un peu inférieur à celui qu'impliquerait l'équation : $2KC^2H^3O^2 + H^2O \rightarrow \frac{H^2 + K^2O}{\text{cathode}} + \frac{C^2H^6 + 2CO^2}{\text{anode}}$. Les aut. se proposent d'étudier maintenant l'influence de la nature de l'anode employée sur le rendement en éthane. Le platine et l'iridium polis se comportent de la même manière et donnent beaucoup d'éthane ; Fe et Pd n'en donnent pas, mais de l'oxygène et du CO^2 par oxydation de l'acide acétique ; les anodes de Pt platiné ne donnent pas d'éthane au début, mais O, et CO^2 et CO par oxydation de l'acide acétique ; puis, après une certaine durée d'électrolyse, peu d'O et beaucoup de C^2H^6 ; le début de cette phase coïncide avec une valeur très élevée de la tension du bain. La production de C^2H^6 exige donc un potentiel plus élevé de l'anode que la libération d'O ou l'oxydation de l'acide acétique suivant l'une ou l'autre forme : $CH^3CO^2H + 4O \rightarrow 2CO^2 + 2H^2O$ ou $CH^3CO^2H + 2O \rightarrow 2CO + 2H^2O$. Les aut. ont observé nécessairement des oscillations continuelles notables du potentiel anodique qui sont dues à la formation et à la disparition successives d'une résistance de passage à la surface de l'anode ; cette résistance serait constituée, d'après l'idée hypothétique des aut., par de l'ac. acétique. Les aut. confirment aussi l'influence très nuisible de l'alcali sur la formation de l'éthane ; quand la conc. de l'alcali libre augmente, le dégag. d'O et l'oxydation de l'ac. acétique y gagnent ; toutefois, sur le platine poli, le dégag. d'oxygène croît, tandis que, sur le platine platiné, il décroît sous l'influence de l'alcali. Les recherches des aut. ne permettent par de dire si la formation de l'éthane est due à la réaction des ions : $2\overline{C^2H^3O^2} + 2(+) \rightarrow C^2H^6 + 2CO^2$, ou à l'oxydation de l'acide acétique non dissocié : $2CH^3CO^2H + O \rightarrow C^2H^6 + 2CO^2 + H^2O$; cependant la formation pendant l'électrolyse d'une résistance de passage anodique, signalée plus haut, et attribuée par les aut. à l'ac. acétique non dis-

socié, les porte à croire que la deuxième réaction est la plus probable. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 736-739 : 16/9, [13/8]. Dresde, Electrochem. Lab. der techn. Hochschule. (*O. Dony.*)

Walther Löb et **J. Schmitt**, *Importance de la matière de la cathode dans la réduction électrolytique des m. et p-nitrotoluènes.* Cette importance est connue et a été étudiée déjà pour de nombreux dérivés cycliques. En sol. alc., le nitrobenzène donne par ex : avec Ni, azoxybenzène, peu d'aniline; avec Zn, plus d'aniline que d'azoxybenzène; avec Cu, beaucoup d'aniline; avec Cu couvert de Cu spongieux, on peut même obtenir quantitativement ce même produit. Pour les dérivés substitués, tels que les nitrotoluènes, l'ordre de réduction est à peu près semblable : toutefois les deux nitrotoluènes m. et p. se distinguent l'un de l'autre. Le dérivé p. est beaucoup plus facil. réduit que son homologue m. Avec une cathode en Ni en sol. de NaOH à 2 °/₀, on peut préparer avec un bon rendement, en partant du m-nitrotoluène, le m-azoxytoluène. De même, pour préparer au laboratoire les toluidines avec un bon rendement, on peut se servir d'une cathode de cuivre spongieux. Pour les détails d'exécution, voir l'original. — *Z. f. Electroch.*, **1904**, **10**, 756-764; 23/9 :]29/8]. Bonn, Chemisches Univ. Lab. (*O. Dony.*)

CHIMIE ORGANIQUE.

Chimie organique théorique.

F.-W. Hinrichsen, *Sur les additions aux systèmes de liaisons de carbone conjuguées.* L'aut. montre que les additions de Br aux subst. avec doubles liaisons conjuguées, dont l'at. de C terminal est lié à deux restes négatifs, n'ont jamais lieu qu'à une seule double liaison, celle qui est en 3 : 4. Ainsi l'éther cinnamylidènemalonique absorbe facil. 2 at. Br. Le bibromure donne par oxyd. avec l'ac. chromique en sol. acétique un dibromure d'ac. cinnamique, ce qui montre que sa constitution est représentée par la form. $C^6H^5.CHBr.CHBr.CH:C(CO^2CH^3)^2$. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1121-25; 26/3 : [8/3]. Berlin, II chem. Inst. der Univ. (*L.*)

J.-W. Waller et **A. Spencer**, *Quelques composés du chlorure d'aluminium avec des substances organiques contenant de l'oxygène.* — *Soc.*, **1904**, **85**, 1106-1110; Juillet. Montréal. Mc Gill Univ. (*Ed. Salles.*)

W. Marckwald, *Sur quelques dérivés des alcools amyliques du fusel* (IV). Mémoire assez étendu, où l'aut. traite successivement les points suivants : séparation des alcools amyliques du fusel; les amyluréthanes; solubilité des cristaux mélangés des amylsufates de baryum; acides valériques optiquement actifs; iodure et bromure de d-amyle; d-méthyléthylpropylméthane; d-amylamine; les éthers amyliques des ac. phénylcarboniques et les points de fusion de leurs mélanges. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1038-52; 26/3 : [13/1]. Berlin, II chem. Univ. Lab. (*L.*)

G. Denigès, *Formation de diméthylisopropylcarbinol dans l'hydruration de l'acétone.* On projette Na dans un récipient entouré de glace et renfermant une solut. de K^2CO^3, préparée avec 100gr. de sel et 200cc. H^2O et recouverte avec 35cc. d'acétone. Après avoir employé 8 à 9gr. de Na, on décante et additionne le liquide de 5 à 6 fois son vol. de H^2O. On agite ensuite avec de l'éther et évapore la solut. éthérée. Après plusieurs traitements, on réunit les résidus et fractionne en recueillant les portions passant entre 115° et 125°. On obtient finalement un liquide ayant tous les caractères, tant physiques que chimiques, du diméthylisopropylcarbinol. D'essais tentés sur d'autres acétones de la série grasse l'aut. est autorisé à penser que la formation d'un alcool monotertiaire est générale dans leur hydruration. Il se forme toujours dans cette action chimique : 1° l'alcool secondaire de même condensation que l'acétone mise en œuvre; 2° un glycol bitertiaire de condensation double et un alcool monotertiaire deux fois plus condensé que l'acétone génératrice. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1607-1608; [20/6*]. (*A. Granger.*)

J. Hamonet, *Synthèses dans la série pentaméthylénique : diamyline du pentanediol $C^5H^{11}O(CH^2)^5OC^5H^{11}$; dibromopentane et diiodopentane 1-5.* En faisant agir la bromoamyline méthylénique $C^5H^{11}O(CH^2)Br$ sur le dérivé magnésien de la bromoamyline tétraméthylénique $BrMg(CH^2)^4OC^5H^{11}$, il se forme, avec des produits très condensés, un peu d'éther butylamylique $C^4H^9OC^5H^{11}$ (dont la naissance s'explique par l'action de H^2O sur le $C^5H^{11}O(CH^2)^4MgBr$ non atteint par la réact. de $BrCH^2.OC^5H^{11}$) et 60 °/₀ de diamyline pentaméthylénique, $C^5H^{11}O(CH^2)^5OC^5H^{11}$, Eb. 276-277°, $D^{18} = 0,844$. HBr, réagissant avec ménagement sur la diamyline précédente, est absorbé à froid; par fractionnement on a un liquide, Eb. 20mm. 130-131° : c'est la bromoamyline pentaméthylénique $C^5H^{11}O(CH^2)^5Br$. La diamyline pentaméthylénique, traitée par HBr, en présence de son volume d'ac. acét. et chauffée au b.-m. en tube scellé, donne le dibromopentane $Br(CH^2)^5Br$. F. 34 à 35°, Eb. 221° et $D^{18} = 1,706$. On prépare de même le diiodopentane, F. 9°, Eb. 20mm. 149°, $D^{18} = 2,194$. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1609-1612; [20/6*]. Paris. Inst. catholique. (*A. Granger.*)

L.-J. Simon, *Sur un produit d'altération spontanée de l'éther oxalacétique.* Cet éther, conservé pendant quelque temps, donne au contact d'une solut. alcaline une color. violette qui met un certain temps à se développer et disparaît peu à peu. Il faut éviter un excès de réactif et ne pas chauffer à l'éb. Les sels alcalins à ac. faible sont plus maniables; ils donnent la color. de suite en portant à l'éb. sans que l'excès de réactif soit à craindre au même degré. Cette réact. est due à l'élimination de 1mol. d'alcool entre 2mol. d'éther, qui amène la formation d'un composé vraisemblablement dioxyquinonique. Le corps coloré proviendrait de l'action des alcalis sur ce corps. On peut produire la modification amenant à la longue la réact. colorée en chauffant de l'éther oxalacétique

avec $ZnCl^2$ au b.-m. On refroidit après dissol. et dilue dans l'éther. $ZnCl^2$ est éliminé par des lavages avec H^2O ; on sèche la solut. éthérée sur Na^2SO^4, puis on la distille sous press. réduite. Il distille un produit sirupeux, facilement décomposable par la chaleur et difficilement cristallisable. Ce produit ne donne plus trace d'ac. pyruvique, quand on le chauffe avec H^2SO^4, comme l'éther oxalacétique; il a une réact. ac. vis-à-vis de la phtaléine et se colore par les alcalis. — *C. r.*, 1904, 138, 1505-1508; [13/6*]. (*A. Granger.*)

F. Swarts, *Sur quelques amines à radical alcoolique fluoré*. Etude de la di-difluoréthyl-éthylamine et de ses dérivés. — *Bl. Acad.* (Bruxelles), 1904, 955-969: 6/8, [2/7]. Lab. de chimie gén. de l'Univ. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Henry, *Sur quelques dérivés du nitrile glycolique AzC.CH²(OH)*. Etude du formiate nitrilo-glycolique, de l'acétate nitrilo-glycolique, du propionate nitrilo-glycolique, du butyrate nitrilo-glycolique normal. — *Bl. Acad.* (Bruxelles), 1904, 895-906; 6/8. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F.-D. Chattaway, *Chlorures azotés contenant deux atomes d'halogène liés à l'azote*. L'aut. a préparé un certain nombre de ces corps en dissolvant les sulfonamides dans une solution de poudre à blanchir et en ajoutant de l'acide acétique. — *Proc.*, 1904, 20, 167-168; 30/6. (*Ed. Salles.*)

J. Tröger et **O. Lüning**, *Contribution à l'étude des acétonitriles chlorés*. Si l'on conduit un cour. de HCl gaz. sec dans le monochloracétonitrile, l'add. d'éther ppte un prod. crist., le chlorure de monochloracétimide $CH^2Cl.CCl:AzH$, décomp. par l'eau avec form. de dichlorodiacétamide $(CH^2Cl.CO)^2AzH$. Si l'on remplace HCl par HBr, on obt. un comp. répondant probabl. à la form. $CH^2Cl.C(:AzBr).(AzH)C.CH^2Cl$, et qui est égal. décomp. par l'eau avec form. de dichlorodiacétamide. — *J. pr.*, 1904, [2], 69, nº 8, 347-58; 30/4. Braunschweig, Pharm. chem. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

Henry-H. Fenton, *Semialdéhyde mésoxalique*. Le semialdéhyde mésoxalique peut être obtenu par l'oxydation de l'ac. dihydroxymaléique avec les sels ferriques à environ 40°. On a trouvé que l'oxydation par $HgCl^2$ est plus avantageuse. L'aldéhyde hydraté $COOH.CO.CH(OH)^2$ peut être regardé comme une forme tautomérique de l'ac. trihydroxyacrylique $COOH.C(OH):C(OH)^2$, et ce dernier donne par condensation avec 2 mol. d'urée de l'ac. urique. Si le semialdéhyde mésoxalique est chauffé avec urée et HCl, on obtient un corps crist. qui semble être le glycoluril $C^4H^6Az^4O^2$, composé égalem. obtenu par réduction de l'allantoïne, et ensuite du glyoxal et de l'urée. Les propriétés ont été étudiées par diff. aut.: cependant, si on évapore à sec au b.-m. avec $HAzO^3$ fort et qu'on dissolve le résidu blanc dans NaOH, on obtient une color. bleue violette qui, par addition d'hypochlorite de NaOH, donne une brillante couleur pourpre. — *Ch. N.*, 1904, 90, 155; 23/9. (*Laurent.*)

C. Harries et **P. Reichard**, *Sur un nouveau mode de formation des aminoaldéhydes*. En faisant passer de l'ozone dans une sol. aq. de chlorhydrate d'allylamine, les aut. ont obtenu l'amino-acétaldéhyde d'après l'équat. : $CH^2:CH.CH^2.AzH^2,HCl + O^3 + H^2O = CH^2O + CHO.CH^2.AzH^2.HCl + H^2O^2$. Le chloroplatinate de cet aminoaldéhyde n'est pas identique à celui que l'on connaît déjà; on se trouve probablement en face d'un isomère L'oxydation par l'ozone du chlorhydrate de phénylaminobutène donne, de la même façon, le chlorhydrate de l'aldéhyde α-aminopropionique. — *B.*, 1904, 37, nº 3, 612-15; 20/2. Berlin, I. Univ. Lab. (*L.*)

W. Dilthey, *Action du tétrachlorure de titane sur les 1 : 3-dicétones*. Par ébull. d'une sol. conc. de $TiCl^4$ dans l'ac. acétique glacial avec l'acétylacétone et refroid., il se dépose des cristaux jaune rouge d'un comp. qui répond à la form. $[Ac^3.Ti]^2.TiCl^6$. Si l'on conduit dans une sol. acétique de ce corps une sol. de chlorure ferrique, on obt. le comp. $Ac^3TiFeCl^4$. Ce dernier est à son tour décomp. par le chlorure de platine avec form. de $[Ac^3Ti]^2PtCl^6$.

L'éther acétacétique donne, par la même méthode, le sel double $[Ac.^3Ti]^2TiCl^6$. — *B.*, 1904, 37, nº 3, 588-92; 20/2 : [8/2]. Tübingen, Chem. Univ. Lab. (*L.*)

J.-B. Cohen et **T.-S. Patterson**, *Sur la synthèse asymétrique de l'acide valérique actif par le professeur* Marckwald. Les aut. reconnaissent l'intérêt du procédé de Marckwald, qui donne bien de l'ac. valérique actif. Mais il ne s'agit pas là d'une synthèse vraiment asymétrique. Elle est de la même catégorie que la prépar. de l'ac. malique actif au moyen de l'ac. tartrique; ce n'est donc pas la première synthèse de ce genre. — *B.*, 1904, 37, nº 5, 1012-14: 26/3. [2/3]. Leeds, The Yorkshire College. (*L.*)

E.-F. Armstrong et **P.-S. Arup**, *Glucoses stéréoisomériques et hydrolyse des acétates glucosidiques*. Les aut. admettent que, dans une sol. de glucose dans l'eau, outre les formes α et β, il y en a une troisième, probablement l'aldéhyde-hydrate.

Les deux pentacétates de glucose isomériques se forment en traitant l'anhydride acétique bouillant contenant un agent catalytique par l'α-glucose. Le travail contient une étude de l'hydrolyse de quelques acétates glucosidiques. — *Proc.*, 1904, 20, 169; 30/6. *Soc.*, 1904, 85, 1043-1049; Juillet. Londres, Central technical College, City and guild of London Institute, Chemical Dep. (*Ed. Salles.*)

T. Purdie et **J.-C. Irvine**, *Tetraméthyl-méthylglucosides isomériques et tétraméthylglucose*. En méthylant le tétraméthylglucose par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent, il se forme le tétraméthyl-β-méthylglucoside sous forme crist. en même temps que l'α-glucoside liquide. Si la méthylation a lieu à l'aide de HCl et de l'alcool méthylique, le rendement en β-glucoside est plus faible. La méthylation du glucose par le second procédé semble favoriser la production de l'α-glucoside. Les

étraméthyl-méthylglucosides s'hydrolysent d'une façon nettement différente par HCl dilué. — *Soc.*, 1904, 85, 1049-1070; Juillet. University of St Andrews, United College of St Salvador and St Leonard. (*Ed. Salles.*)

J.-C. Irvine et **A. Cameron**, *Alkylation du galactose*. Etude et préparation des tétraméthyl-α et β-méthylglucosides et du sucre alkylé obtenu par l'hydrolyse de ces corps. — *Soc.*, 1904, 85, 1071-1081; Juillet, University of St Andrews, United College of St Salvador and St Leonard. (*Ed. Salles.*)

S. Morrell et **A.-E. Bellars**, *Action de H^2O^2 sur les hydrates de C en présence de sulfate ferreux*. Les aut. ont étudié les produits d'oxydation des séries des pentoses, hexoses, bioses et ont trouvé que la subst. qui réagit avec la phénylhydrazine à la t. ord. est de la nature d'une osone. Le sucre non attaqué par H^2O^2, soumis à la fermentation, donne avec la phénylhydrazine à la t. ord. une osazone. Par l'étude des changem. optiques survenus pendant l'oxydation, les aut. ont obtenu des résultats intéressants. Dans le cas des hexoses, la chute de l'angle de déviation est sensiblem. proportionnelle à la qtté d'H^2O^2 jusqu'à 1gr. de H^2O^2. La diminution de l'activité optique par l'oxydation des hexoses semble être reliée avec leur tendance à l'hydrolyse. Le maltose, qui s'hydrolyse moins que le sucre de canne, donne la plus petite diminution. Les pentoses étudiés sont l'arabinose, qui se trouve entre le glucose et le galactose, et le rhamnose, qui de dextrogyre devient lévogyre par oxydation. Les acides formés dans ces oxydations sont difficiles à identifier. Dans le cas du glucose, fructose et rhamnose, l'ac. formé est l'ac. oxalique; dans le cas du fructose et glucose, on a identifié les ac. glyoxylique, glycolique et trioxybutyrique; mais, dans tous les cas, il se forme une cétone acide autre que l'ac. glyoxylique. La sol. alcooliq. d'une osone réagit avec la guanidine pour donner une substance crist. de formule $CAz^3H^5C^6H^{10}O^6(C^2H^5OH)$. Les composés du glucose, fructose, galactose, rhamnose, arabinose avec la guanidine ont été étudiés. Dans le cas du glucose et maltose, on a des produits d'addition de 3 moléc. de sucre avec 2 de guanidine. — *Ch. N.*, 1904, 90, 158-159; 23/9. (*Laurent.*)

J.-S. Ford, *Note sur l'hydrolyse de l'amidon par les diastases*. — *Soc.*, 1904, 85, 981-983; Juillet. (*Ed. Salles.*)

Me Z. Gatin-Gruzewska, *Les poids moléculaires du glycogène*. Les expériences de l'aut. sont en désaccord avec les déterminations de Sabanejew. Il faut conclure de ses expériences ou que le glycogène est très peu sol. dans H^2O et que son poids mol. est infiniment grand, ou qu'il est isol. dans H^2O et que son poids mol. reste indéterminé. — *C. r.*, 1904, 138, 1631-1634; [20/6*]. (*A. Granger.*)

E. Noelting, *Sur l'équivalence des positions 2 et 6 dans le noyau du benzène*. L'aut. apporte de nouvelles preuves à l'équivalence des positions 2 et 6 dans le noyau du benzène par la préparation d'un grand nombre de dérivés nouveaux. — *B.*, 1904, 37, n° 5, 1015-28: 26/3: [16/2]. Mülhausen, Chemieschule. (*L.*)

A. Klages et **R. Sautter**, *Sur des hydrocarbures benzéniques optiquement actifs*. Les aut. sur les conseils de Marckwald, ont retiré de l'huile de fusel préparée avec la mélasse de Bohême, de l'alcool amylique actif, au moyen de la méthode à l'éther nitrophtalique. Cet alcool a été transf. en iodure d'amyle actif, Eb. 148°. Celui-ci réagit avec le Mg et le benzaldéhyde suivant la méthode de Grignard et fournit l'hexénylbenzène $C^6H^5.CH : CH.C(CH^3)(C^2H^5)$ optiqu. actif, Eb. 100-103° sous 9mm., $[\alpha]_D = + 50°,3$. Il est réduit par Na et l'alcool en hexylbenzène $C^6H^5.CH^2.CH^2.C(CH^3)(C^2H^5$, actif, Eb. 90-91° sous 9mm., $[\alpha]_D = + 17°,2$. — *B.*, 1904, 37, n° 3, 649-55 ; 20/2 : [8/2]. Heidelberg. Univ. Lab. (*L.*)

F. Kunckell et **K. A. Stahel**, *Sur l'isoaménylbenzène et l'isoaményltoluène*. L'act. du bromure d'α-bromoisovaléryle sur le benzène en présence d'$AlCl^3$ fourn. l'α-bromisobutylphénylacétone, F. 47°, qui est transf. par PCl^5 en α-chloro-β-bromoisoaménylbenzène $C^6H^5.CCl : CBr.CH(CH^3)^2$; ce dernier est réduit par Na en isoaménylbenzène $C^6H^5.CH : CH.CH(CH^3)^2$, Eb. 201-202°.

En partant de l'α-bromisobutyl-p-tolylcétone, F. 57°, on arrive de même au p-isoaményltoluène $CH^3.C^6H^4.CH : CH.CH(CH^3)^2$, Eb. 221-222°, dont le dibromure fond à 85°. — *B.*, 1904, 37, n° 5, 1087-90 ; 26/3 : [15/3]. Rostock, Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

C. Hell et **H. Bauer**, *Les combinaisons propéniques aromatiques*. IV. *L'éther éthylique de l'isoeugénol*. Les aut. arrivent à diviser les bromures des comb. propéniques arom. en trois groupes : ceux du premier groupe sont stables, distillent presque sans décomp. et ne réagissent ni avec l'eau, ni avec l'alcool (bromures du phénylpropène et de l'o-anéthol). Ceux du deuxième groupe ne sont pas stables et donnent par élimin. de HBr les propènes bromés (bromures de diphénylpropène, phénylméthylpropène, etc.). Ceux du troisième groupe, enfin, possèdent une certaine stabilité, mais réagissent facil. avec l'eau et l'alcool ; à cette classe, appartiennent les éthers de l'isoeugénol et l'anéthol. — *B.*, 1904, 37, n° 5, 1128-32; 26/3 : [14/3]. Stuttgart, Lab. für allg. Chemie der k. techn. Hochschule. (*L.*)

C. Willgerodt et **P. Lewino**, *Contribution à l'étude des dérivés du 2 : 3-diméthyl-4'-iodazobenzène et du m-bromoiodobenzène avec l'iode polyvalent*. Un mélange de diméthylamidoazobenzène et de nitrite de Na est traité à froid par HCl, puis on ajoute KI et on obt. final. le 2 : 3'-diméthyl-4'-iodazobenzène $(CH^3)C^6H^4.Az^2.C^6H^3(CH^3)I$, F. 64°, qui sert de point de départ à la prépar. d'une série de dér. dans le détail desquels nous ne pouvons entrer. — *J. pr.*, 1904, [2], 69, n° 8, 321-33 ; 30/4. Freiburg-i-Br. (*L.*)

C. Willgerodt et **L. Brandt**, *Sur des combinaisons iodoso, iodo et iodinium du 1-méthyl-3-éthyl-4-iodobenzène*. Le 1-méthyl-3-éthyl-4-iodobenzène $C^6H^3(CH^3)(C^2H^5)I$, F. 34°, sert de point de départ à la prépar. d'une série de dér. parmi lesquels nous citerons $C^6H^3(CH^3)(C^2H^5)IO$, explosant à 209°, $C^6H^3(CH^3)(C^2H^5)IO^2$, explosant à 229°, $[C^6H^3(CH^3)C^2H^5)]^2IOH$, etc. — *J. pr.*, 1904, [2], 69, nos 10-11, 433-47 ; 3/6. Freiburg-i-Br. (*L.*)

E. Bamberger et **Al. Wetter**, *La diazotation du nitrobenzène*. Les aut. sont parvenus à obt. le diazobenzène par act. de l'ammoniaque sur le nitrobenzène. Pour cela, il faut employer AzH^3 sous forme d'amidure de sodium et opérer en présence de β-naphtol, qui fixe le diazotate sous forme de mat. col. azoïque : $C^6H^5.AzO^2 + Na.AzH^2 + C^{10}H^7.OH = C^6H^5.Az^2.C^{10}H^6(OH) + NaOH + H^2O$. — *B.*, 1904, 37, n° 3, 629-30 ; 20/2 : [2/2]. Zurich, Lab. des eidg. Polytechnicums. (*L.*)

P. Brenans, *Composés iodés obtenus avec la métanitraniline*. En versant une solut. acétique de 73gr.,12 de I dans une solut. maintenue à 80° de 20gr.,7 de métanitraniline dans 200cc. d'ac. acét., on a, au bout de quelque temps, un ppté. Le mél. est chauffé au b.-m. pendant 2h., puis versé dans H^2O bouillante. On entraîne à la vapeur d'eau une partie de l'ac. acét. et l'excès de I. La réact. donne trois composés que l'on sépare par l'alcool chaud. Ce réactif laisse déposer le dérivé monoidé jaune $AzH^2.C^6H^3I.AzO^2$ 1 : 6 : 3, F. 160°,5. Les eaux-mères distillées en partie fournissent une nitraniline diiodée $AzH^2.C^6H^2I^2.AzO^2$ 1 : 2 : 6 : 3. En concentrant la solut. alcoolique davantage, on a une autre nitraniline diiodée, que l'on purifie par crist. dans la ligroïne et chlf. ; c'est le dérivé 1 : 2 : 4 : 3 en gros prismes jaunes, F. 125°. Cette nitraniline a été transformée en nitrobenzène diiodé 1 : 2 : 6, aniline diiodée 1 : 2 : 6 et phénol diiodé 1 : 2 : 6 pour établir sa composition. — *C. r.*, 1904, 138, 1503-1505 ; [13/6*]. (*A. Granger.*)

G. Heller, *Action de l'acide dichloracétique sur l'aniline et les toluidines*. L'ac. dichloracétique réagit sur l'aniline avec form. de deux ac. isomères, qui paraissent être des ac. diamidostilbènedicarboniques. Pour vérifier leur constit., l'aut. a cherché à préparer ceux-ci synthétiquement en partant du dinitrodicyanostilbène. — *A.*, 1904, 332, n° 3, 247-304 ; 2/9. Erlangen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

F.-E. François et **M. Taylor**, *Produits d'addition de la benzilidènaniline avec l'acétoacétate d'éthyle et le méthylacétoacétate d'éthyle*. Il se forme dans le second cas un composé de formule $C^{20}H^{23}O^3Az$. — *Soc.*, 1904, 85, 998-1001 ; Juillet. Bristol, University College. (*Ed. Salles.*)

G.-D. Lander, *Imino-éthers et composés d'addition correspondant aux éthers oxamiques substitués*. L'aut. a examiné l'action de la pipéridine, de la phénylhydrazine, de la p-toluidine et de l'aniline sur le dichloro-oxamate de méthyle ; il a trouvé que, dans le cas des deux premières bases, il se formait bien l'ortho-diamide $CO^2.CH^3.C(OCH^3).(AzC^5H^{10})^2$ et l'imino composé $CO^2CH^3.C(Az.AzH C^6H^5).OCH^3$. Avec la p-toluidine et l'aniline, aucune de ces deux bases ne se forme. — *Soc.*, 1904, 85, 984-997 ; Juillet. Londres Royal Veterinary College. (*Ed. Salles.*)

F.-D. Chattaway, *Sulfophénylchloroamides et sulfotolylchloroamides*. Préparation et propriétés de la benzènesulfonphénylchloroamide et d'un nombre de composés similaires. — *Proc.*, 1904, 20, 168-169 ; 30/6. (*Ed. Salles.*)

Jules Schmidlin, *Les sels polyacides des rosanilines*. L'existence de sels triacides a été admise déjà par Hofmann sans preuve certaine : Rosenstiehl a mis en doute au contraire leur existence. Hantzsch a décrit plus tard le premier sel de la série. L'aut. a obtenu les trichlorhydrates de rosaniline, pararosaniline, pararosaniline hexaméthylée. En refroidissant le chlorhydrate on constate qu'il peut absorber beaucoup plus de HCl. Dans les conditions ordinaires de t. et de press., on arrive à un corps rouge qui dépasse la composition du pentachlorhydrate ; en abaissant la t. on arrive à un corps jaune paille intermédiaire entre un hexa et un hepta-chlorhydrate. La décoloration devient complète à très basse t. — *C. r.*, 1904, 138, 1508-1510 ; [13/6*]. (*A. Granger.*)

Jules Schmidlin, *Composés additionnels chlorhydriques des sels des rosanilines ; leur dissociation, thermochimie et constitution*. Le trichlorhydrate est le seul corps qui présente une tension de dissociation fixe. Les expériences de dissociation ne révèlent aucun autre composé défini, mais on peut se demander si la tension de dissociation fixe n'est pas cachée par un phénomène de dissolution du gaz chlorhydrique. Dans les expériences calorimétriques on voit que l'effet de la 1re mol. n'est que la moitié de l'effet de la 2e. Ceci provient de ce qu'il y a dissolution en premier lieu ; ce n'est que lorsque la solut. a une certaine conc. que la mol. se trouve attaquée dans ses positions instables et endothermiques. Une partie de HCl est absorbée sous forme d'une dissol. et une autre partie se fixe dans la mol. ; c'est pour cette raison que l'on n'observe pas de dissociation. L'aut. conclut à l'adoption de la formule quinonique. — *C. r.*, 1904, 138, 1615-1617 ; [20/6*]. (*A. Granger.*)

W. Dilthey et **F. Eduardoff**, *Préparation de combinaisons du phénylsilicium*. Les aut., en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur le chlorure de silicium, sont parvenus à remplacer jusqu'à 3 at. de Cl par le reste phényle, mais ils n'ont pu encore arriver au tétraphénylsilicium. Les chlorures obt. donnent avec l'eau glacée les silicols corresp. Voici les corps préparés : *Triphénylsilicol* $(C^6H^5)^3SiOH$, F. 155°, dont l'anhydride $(C^6H^5)^3SiOSi(C^6H^5)^3$ fond à 222° ; *diphénylsilicol* $(C^6H^5)^2Si(OH)^2$, F. 139°, dont l'anhydride $(C^6H^5)^2SiO$ fond vers 109° ; le monophénylsilicol $C^6H^5.Si(OH)^3$ n'a pu être isolé ; il se transf. immédiat en $C^6H^5.SiOOH$, F. 92°. — *B.*, 1904, 37, n° 5, 1139-42 ; 26/3 : [9/3]. Zurich, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

P. Pfeiffer et **P. Truskier**, *Préparation de combinaisons organiques du plomb et du mercure*. En faisant réagir le chlorure de plomb sur le bromure de phénylmagnésium, les aut. ont obt.

le plomb tétraphénylé d'après l'équat. : $2PbCl^2 + 4C^6H^5MgBr = Pb + Pb(C^6H^5)^4 + 4MgClBr$. Il crist. en aig. blanches, F. 222-224°. Avec l'iodure d'éthylmagnésium, il se forme le plomb tétraéthylé, qui n'a pu être isolé, mais qui se transf. sous l'action de HCl gaz. en chlorure de plomb triéthylé, identique à celui que l'on connaît.

Avec le chlorure mercurique, on obt. le mercure diphénylé, d'après l'équat. $HgCl^2 + 2C^6H^5MgBr = Hg(C^6H^5)^2 + 2MgClBr$. Il crist. en aig. blanches, F. 120°. — *B.*, 1904, 37, n° 5, 1125-27; 26/3: [10/3]. Zurich, Lab. chim. de l'Univ. (*L.*)

Richard Meyer, *La constitution des sels de phtaléine*. L'aut. a étudié différents composés, entre autres les métaquinones, et a fait plusieurs essais pour obtenir un éther quinonique du phénol ou quinolphtaléine. Il semble très difficile de concilier les résultats obtenus avec la formule quinonique des sels de phtaléine. Green et Perkin ont tourné la difficulté en supposant un sel carbinol intermédiaire. D'après eux, la sol. rouge contient en plus du sel quinonique une certaine proportion de sel carbinol, qui donne naissance aux éthers lactoniques ; pendant la réaction, le sel quinonique est converti progressivement en sel carbinol jusqu'à transformation complète. Les partisans de la théorie quinonique notent des analogies entre la phénolphtaléine et la fluorescéine, mais l'aut. est de l'avis qu'il est difficile de trouver dans un groupe de composés chimiques deux subst. plus différentes que ces deux corps. Une difficulté sérieuse résulte de la couleur des sels alcalins. Ostwald suppose que la couleur est due aux ions phtaléine, tandis que les molécul. non dissociées sont incolores. Si cependant les ions sont colorés, ils contiennent un groupe chromophorique, et la formule lactonique n'indique pas la présence dans la molécule d'un tel groupe. Il est vrai que la théorie des chromophores n'est pas encore assez générale pour comprendre tous les composés colorés organiques. A. Bæyer introduit le terme halochrome pour expliquer ce phénomène et la couleur des sels de phtaléine serait due à une sorte de halochromie. — *Ch. N.*, 1904, 90, 166-167 ; 3/9. (*Laurent.*)

A. Bistrzycki et **J. Gyr**, *Sur l'élimination de l'acide carbonique des acides tertiaires au moyen de l'acide sulfurique concentré (préparation du phényl-p-tolylcarbinol)*. Bistrzycki et Herbst ont montré antér. (*B.*, 34, 3073) qu'en dissolvant l'ac. p-oxytriphénylacétique dans H^2SO^4 conc., CO^2 se dégage et il se forme le p-oxytriphénylcarbinol. La même réact., appliquée à l'ac. diphényl-p-tolylacétique, a donné le diphényl-p-tolylcarbinol, F. 72-73°, dont les aut. ont prép. de nbr. dér. L'ac. p-carboxytriphénylacétique se décomp. dans les mêmes cond. en donnant l'ac. triphénylméthane-p-carbonique, F. 162°.— *B.*, 1904, 37, n° 3, 655-64 ; 20/2 : [5/2]. Fribourg, I. chem. Lab. der Univ. (*L.*)

S.-H. Acree, *Sur la réduction du triphénylcarbinol et de ses homologues dans les triphénylméthanes correspondants*. L'aut. recommande comme la meilleure méthode de réduction l'emploi de Sn + HCl en sol. alcool. à l'ébull. Avec le triphénylcarbinol et le triphénylbromométhane, il a obt. le triphénylméthane pur, F. 92°. Avec le diphényl-α-naphtylcarbinol, il a obt. le diphényl-α-naphtylméthane, F. 150°. — *B.*, 1904, 37, n° 3, 616-17 ; 20/2 : [30/1]. Berlin, I. chem. Inst. der Univ. (*L.*)

J. von Braun, *Contribution à la connaissance des matières colorantes basiques du diphényl et du triphénylméthane*. De ses recherches sur le vert malachite, en collab. avec E. Röver, l'aut. conclut : Entre les combin. $[R^2Az.C^6H^4]^2C(OH).C^6H^5$ où $R = CH^3$ ou H, et où l'azote possède des propr. basiques, et les combin. $[R(R^1)Az.C^6H^4]^2C(OH).C^6H^5$. où $R^1 = CAz$, AzO, $CS.AzH.C^6H^5$, et où l'azote n'a pas de propriétés basiques, il y a toute la différence entre des bases fortes et des bases faibles. Le caractère basique faible des dernières provient du reste triphényle et dans les sels, facil. hydrolysables, qu'elles donnent avec les ac. conc., le reste acide prend la place de l'hydroxyle relié au carbone méthanique : $[R(R^1)Az.C^6H^4]^2C(C^6H^5)Ac$. Dans les premières, la présence des groupes amidés basiques renforce le caractère basique du complexe triphényle, et ceux-ci fixent directement les radicaux acides, de sorte qu'on doit admettre pour les sels de ces bases la formule quinoïde $(R^2Az.C^6H^4)C(C^6H^5):C^6H^4:AzR^2.Ac$. — *B.*, 1904, 37, n° 3, 633-46 ; 20/2 : [8/2]. Göttingen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

G. Schultz et **R. Stäble**, *Sur les acides quinone sulfoniques*. Les aut. ont prép. les ac. quinonesulfoniques par oxydation soit de l'hydroquinonesulfonate de Ba, soit des ac. p-amidophénolsulfoniques avec l'ac. sulfurique et le peroxyde de plomb. L'ac. peut être séparé des liqu. d'oxydation à l'état de qninonesulfonate de potasse, par pptation avec KCl. Mais il n'a pas encore été possible d'isoler l'ac. libre. — *J. pr.*, 1904, [2], 69, n° 8, 334-46 ; 30/4. München, Chem.-techn. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

E. Nœlting et **J. Demant**, *Sur le nitro-p-diméthylaminobenzaldéhyde et quelques-uns de ses dérivés*. Le 3-nitro-4-diméthylaminobenzaldéhyde est oxydé par le permanganate en sol. alcal. en ac. 3-nitro-4-monométhylamidobenzoïque $C^6H^3(AzH.CH^3)(AzO^2)COOH$, F. 288° ; son éther éthylique fond à 101-102°. Le même aldéhyde, chauffé avec l'hydroxylamine, donne la 3-nitro-4-diméthylaminobenzaldoxime, F. 132°, qui, chauffée avec l'anhydride acétique, fournit le 3-nitro-4-diméthylaminobenzonitrile, F. 114-115°. — *B.*, 1904, 37, n° 5, 1028-32 ; 26/3 : [2/3]. Mülhausen, Chemie Schule. (*L.*)

H. Wieland, *Contribution à l'étude des cétones aromatiques*. L'aut., partant de diverses cétones arom. et les traitant par PCl^5, espérait obt. des prod. chlorés, qui, par perte de 1 ou 2 mol. d'HCl, auraient donné des hydroc. non sat. Avec la dibenzylcétone, on obt. en effet le 1 : 3-diphényl-2-chloropropylène, qui, traité par KOH, donne un hydroc. $C^{15}H^{12}$ dont on n'a pu élucider la constitution. La benzalacétophénone et le dibenzoylméthane ne se prêtent pas aux essais précédents.

L'aut. a encore prép. la di-isonitrosodibenzylcétone $C^6H^5.C(:AzOH).CO.C(:AzOH).C^6H^5$,

F. 133°,5, et la combin. dimoléculaire de la benzylidénacétophénone, F. 134°, qui paraît être un dérivé tétraméthylénique. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1142-48 ; 26/3 : [12/3]. München, Akad. der Wiss. (*L.*)

H. Wieland, *Etude du p-nitrodibenzoylméthane.* Le p-nitrobenzaldéhyde se condense avec l'acétophénone pour donner la p-nitrobenzalacétophénone $AzO^2.C^6H^4.CH:CH.CO.C^6H^5$, F. 162°,5, dont le dér. bibromé réagit énergiquement avec KOH méthylalcoolique pour donner l'acétal du p-nitrodibenzoylméthane, $AzO^2C^6H^4.C(OCH^3)^2.CH^2.CO.C^6H^5$, F. 91°, d'où l'on retire facil. la dicétone, F. 160°. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1148-52 ; 26/3 : [12/3]. München, Akad. der Wiss. (*L.*)

D. Vorlaender et **H. von Liebig**, *Transformation de la dibenzalacétone en dérivés du diphénylcyclopentane.* Par l'act. de l'anhydride acétique et de H^2SO^4 conc. sur la dibenzalacétone, les aut. ont obt. un cétoénol $C^{17}H^{14}O^2$, dont la form. développée doit être

$$\begin{matrix} C^6H^5.CH.CH^2 \\ | \\ C^6H^5.C:C(OH) \end{matrix} \!\!> CO$$

ce qui en fait un dérivé du cyclopentane. En effet, il est réduit par HI en diphénylcyclopentane. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1133-34 ; 26/3 : [14/3]. Halle-a.-S., Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

G. Schroeter, *L'acide β-méthylcinnamique.* En faisant réagir l'acétophénone sur l'éther iodacétique en présence de Mg, on obt. l'éther éthylique de l'ac. β-méthylcinnamique d'après les équat. suiv. : $C^6H^5.CO.CH^3 + IMgCH^2.CO^2C^2H^5 = C^6H^5.C(CH^3)(OMgI).CH^2.CO^2C^2H^5 = C^6H^5.C(CH^3):CH\ CO^2C^2H^5 + MgIOH$. De l'éther éthylique, on retire l'ac. β-méthylcinnamique ou β-phénylcrotonique pur, F. 97-98°,8, Eb. 166-168° sous 11 mm. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1090-93 ; 26/3 : [11/3]. Bonn, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

Br. Pawlewski, *Sur la stabilité de l'acide anthranilique et quelques dérivés de cet acide.* La décomp. complète de l'ac. anthranilique d'après l'équat. : $AzH^2.C^6H^4.COOH = C^6H^5.AzH^2 + CO^2$ a lieu par chauffage pendant une heure à 205-210°. L'aut. a prép. les ac. Az-benzylanthranilique $CO^2H.C^6H^4.AzH.CH^2.C^6H^5$, F. 174-176° ; Az-o-nitrobenzylidèneanthranilique $CO^2H.C^6H^4.Az:CH.C^6H^4.AzO^2$, F. 167-168° ; Az-cinnamylidèneanthranilique $CO^2H.C^6H^4.Az:CH.CH:CH.C^6H^5$, F. 163-164 ; Az-vanillydèneanthranilique $CO^2H.C^6H^4.Az:CH.C^6H^3(OH)(OCH^3)$, F. 172-174°. — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 592-96 ; 20/2 : [5/2]. (*L.*)

R. Geipert, *La condensation de l'acide benzilique avec les phénols.* Cette condens. conduit, soit à des p-oxyacides du type I, soit à des lactones d'o-oxyacides du type II.

$$(C^6H^5)^2C(COOH)-C^6H^3(CH^3)-OH \qquad (C^6H^5)^2C-C^6H^3(CH^3) \text{ (CO—O)}$$

L'aut. a étudié les divers produits obt. avec les trois xylénols, le thymol, le carvacrol et les deux naphtols. — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 664-73 ; 20/2 : [5/2]. Fribourg, I chem. Lab. der Univ. (*L.*)

A.-W. Crossley, *Etude sur les composés hydroaromatiques.* L'aut. a rassemblé tous les travaux faits sur ces composés hydroaromatiques. Les hydrocarbures sont rencontrés dans les pétroles de Roumanie, qui contiennent les méthyl-et éthylhexahydrobenzènes. Il rappelle la préparation synthétique de ces hydrocarbures par hydrogénation de C^6H^6 et ses homologues en présence du Ni réduit. Il donne les notes bibliographiques se rapportant aux dérivés hydroxylés, aux aldéhydes et cétones et aux dérivés halogénés et aux acides. Il indique que l'on peut passer de l'un à l'autre de ces composés par des réactions intermédiaires.

Nature des doubles liaisons : Knœvenagel (*B.*, **1903**, **36**, 2803) considère qu'il est essentiel d'étudier le mouvement des atomes eux-mêmes dans la molécule et suppose que les atomes de C reliés par une double liaison sont dans un mouvement continu d'oscillation. Cette théorie indique la possibilité de nouveaux types d'isomères plus subtils que les isomères optiques, différant par la constitution chimique ou mieux la constitution physique.

L'aut. communique son travail particulier sur le $\Delta^{1:3}$ dihydrobenzène. Il n'a pas été possible de le préparer pur de la dihydrorésorcine, mais depuis il a été possible de le préparer par l'enlèvement de 2HBr du dibromotétrahydrobenzène (*Proc.*, **1904**, **20**, 160)

$$CH^2 \begin{matrix} CH^2.CHBr \\ CH^2.CH^2 \end{matrix} CHBr = 2HBr + CH^2 \begin{matrix} CH:CH \\ CH^2.CH \end{matrix} CH.$$

Cette réaction a lieu d'une seule façon et ne laisse aucun doute sur la constitution de l'hydrocarbure obtenu. Ce composé additionne 2 at. de Br pour donner un dibromodihydrobenzène fondant à 104°,5. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 168-170 ; 30/9. (*Laurent.*)

H. Kunz-Krause et **P. Schelle**, *Sur l'acide cyclogalliphariquè, nouvel acide gras cyclique des noix de galles.* Cet ac. se retire du résidu de la distillation de l'extrait éthéré des noix de galles. Il a la composition $C^{21}H^{36}O^3$ et donne un prod. d'add. avec une mol. de pyridine. C'est un ac. oxycarbonique monobasique $C^{20}H^{34}(OH)(COOH)$, donnant un sel d'argent $C^{21}H^{35}O^3Ag$ et un sel calcique $(C^{21}H^{35}O^3)^2Ca$, un dér. acétylé $C^{20}H^{34}(O.COCH^3)(COOH)$ et un dér. benzoylé, un éther éthylique $C^{20}H^{34}(OH)(CO^2C^2H^5)$. C'est un ac. non sat. qui peut addit. 2 at. d'I en donnant $C^{20}H^{34}I^2(OH)(COOH)$. Avec Br, il fournit un dér. de substitution, l'ac. dibromocyclogalliphariquè, $C^{20}H^{32}Br^2(OH)(COOH)$, qui donne un dér. d'addition avec HBr et un éther éthylique. L'ac. nitrique

transf. l'ac. cyclogallipharique, avec décomp. partielle, en deux dér. dinitrés isomères $C^{15}H^{22}(AzO^2)^2$.OH, qui sont réduits par Zn ou Al en dér. nitroamidés $C^{15}H^{22}(AzO^2)(AzH^2)$OH ; il se forme en outre de l'ac. n-butyrique et de l'ac. oxalique.

Par chauffage à 200°, l'ac. cyclogallipharique donne un cétoanhydride OH.$C^{20}H^{34}$.CO.$C^{20}H^{34}$.OH. A 250°, il fournit du cyclogallipharol $C^{20}H^{35}$.OH ou de la cyclogallipharone $C^{19}H^{36}$.CO. On obt. les mêmes corps par distill. sèche du sel de Ca ; en outre, il se forme des hydroc. oléfiniques, de l'heptène à l'undécène. Le cyclogallipharol se forme aussi par fusion de l'ac. avec KOH à 300° ; comme prod. accessoires, on trouve des ac. acétique et oxalique et du 1 : 3 : 4-xylénol. Le permanganate en sol. alcal. oxyde l'ac. cyclogallipharique en ac. gallipharique, nouvel ac. hexadécylique $C^{16}H^{32}O^2$, F. 54° ; comme prod. access., on trouve les ac. n-butyrique et oxalique et de la glycérine. Par distill. avec la poudre de Zn, l'ac. cyclogallipharique donne le m-xylène, des hydroc. benzéniques et du naphtalène. Cet ac. est optiqu. inactif.

Par toutes ses propriétés, l'ac. cyclogallipharique ressemble aux ac. cyclohexènecarboniques. — *J. pr.*, 1904, [2], 69, n° 9, 387-432 ; 9/5. Dresde, Chem. Inst. der tierärztlichen Hochschule. (*L.*)

G.-G. Henderson et **T. Gray**, *Action du chlorure de chromyle sur le stilbène, le styrène et le phénanthrène.* Dans le premier cas, il se forme 7 % de benzaldéhyde, 1,5 % d'ac. benzoïque, 4 % de benzile et 1,5 % de benzophénone. Dans le second, on obtient presque entièrement du benzaldéhyde. et dans le troisième de la phénanthraquinone mélangée à des matières résineuses. — *Soc.*, 1904, 85, 1041-1043 ; Juillet. Glascow and West of Scotland technical College. (*Ed. Salles.*)

O. Wallach, *Contribution à l'étude des terpènes et des huiles essentielles.* LXVI. *Sur les produits d'addition de Az^2O^3 et AzOCl aux combinaisons non saturées.* L'aut. montre que les prod. d'add. de Az^2O^3 et AzOCl aux comb. renf. le groupe CHR : CHR possèdent les formules [R.CH(AzO).CHR(AzO^2)]^2 et R.CH(AzO).CHRCl. Les premières peuvent être transf. en comb. nitrées non sat. R.CH : C(AzO^2)R, puis en oximes sat. R.CH^2C(AzOH)R, et enfin en cétones RCH^2.CO.R. — *A.*, 1904, 332, n° 3, 305-336 ; 2/9. Göttingen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

O. Wallach, *Contribution à l'étude des terpènes et des huiles essentielles.* LXVII. *Sur un nouveau cas d'isomérie optique : la 1 : 3-méthylcyclohexanone.* La 1 : 3-méthylhexanone ordin. est dextrogyre ; elle fournit une oxime lévogyre. Celle-ci, par benzoylation, fournit deux dér. : l'un, F. 96-97°, est dextrogyre ; l'autre, F. 82-83°, est lévogyre. L'existence de cette isomérie pourrait s'expliquer par la stéréoisomérie du radical azoté, suivant la théorie de Werner-Hantzsch. Jusqu'à présent, on n'a pas constaté de phénomène analogue avec d'autres combin. du même genre. — *A.*, 1904, 332, n° 3, 337-51 ; 2/9. Göttingen, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

G. Wagner, **St. Moycho** et **F. Zienkowski**, *Contribution à la connaissance du camphène.* L'oxydation du camphène en sol. bznique par le permanganate donne de la camphénylone $C^9H^{14}O$, du glycol camphénique $C^{10}H^{18}O^2$, un comp. $C^{10}H^{16}O^2$, de l'ac. camphène-camphorique $C^{10}H^{18}O^4$ et de l'ac. camphénylique $C^{10}H^{16}O^3$. Dans le résidu, on trouve un corps, volatilisable avec la vapeur d'eau et fondant à 67°,5-67°,8 ; c'est un hydrocarbure, le cyclène de Wagner et Godlewski, $C^{10}H^{16}$. La réaction de Grignard, appliquée à la camphénylone, conduit à un alcool nouveau, $C^{16}H^{17}$OH, F. 117°,5-118°. — *B.*, 1904, 37, n° 5, 1032-37 ; 26/3 : [3/3]. Varsovie, Institut chim. du Polytechnicum. (*L.*)

S.-F. Acree, *Sur le bromure d'α-naphtylmagnésium.* L'α-bromonaphtalène se comb. très facil. avec le Mg en donnant le bromure d'α-naphtylmagnésium, cristall. de l'éther en beaux cristaux, F. $>$280°. Celui-ci se prête à une foule de synthèses avec CO^2 (ac. α-naphtoïque), avec la benzophénone (diphényl-α-naphtylcarbinol), avec le chlorure de benzoyle (phényl-α-naphtylcétone, F. 73°-75°), etc. — *B.*, 1904, 37, n° 3, 625-28 ; 20/2 : [6/2]. Berlin, I chem. Inst. der Univ. (*L.*)

Charles Mayer, *Condensation des phénols et des amines aromatiques.* Quand on a dissous dans l'ac. acét. cristallisable un mél. de benzylidène-aniline et d'α-naphtylamine, on voit se déposer après quelques jours des cristaux jaunes, F. 223°, de $C^{48}H^{36}Az^2$. En substituant à l'α-naphtylamine de l'α-naphtol on a des cristaux orangés de $C^{30}H^{23}$O.Az, F. 158°. Ce corps paraît identique à celui obtenu par Betti en faisant agir sur le benzaldéhyde et l'aniline de l'α-naphtol. Les deux composés de condensation ci-dessus seraient la tétraphényldinaphtyldihydroparadiazine et la triphényldihydronaphtométoxazine. En opérant sur un mél. de benzylidène-amine et de résorcine, en sol. acét. ou alcoolique et chlorhydrique, on a des cristaux blancs qui ne fondent pas, mais se transforment en un corps rouge brique à 120°, devenant vert foncé à 300° — *C. r.*, 1904, 138, 1610-1611 ; [20/6*]. (*A. Granger.*)

Emm. Pozzi-Escot., *Recherches sur les colorants azoïques dérivés du 2 : 2-dinaphtol.* L'aut. a préparé une série de dérivés des deux types :

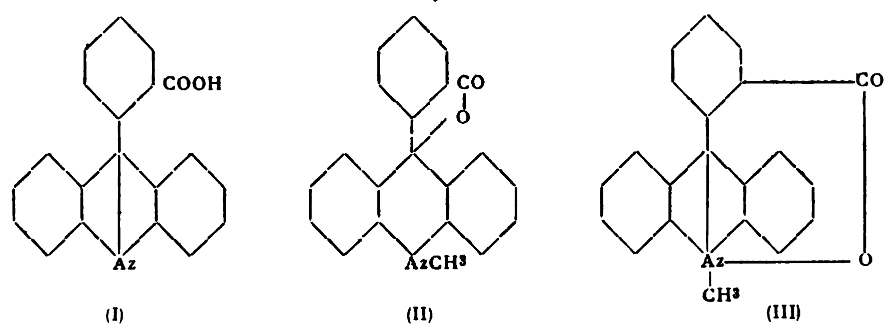
Az : Az —
OH

Az : Az — — Az : Az
— OH OH —

les : 3 : 3-dinaphtol-2 : 2-diazo-β-naphtylamine, 3 : 3-dinaphtol-2 : 2-azo-β-naphtylamine, 3 : 3-dinaphtol-2 : 2-azo-p-nitraniline, 3 : 3-dinaphtol-2 : 2-diazo-p-nitraniline, 3 : 3-dinaphtol-2 : 2-diazobenzidine, 3 : 3-dinaphtol-2 : 2-azo-anisidine. De l'existence de dérivés azoïques du β-β-naphtol l'aut. conclut en faveur de la liaison de deux noyaux naphtoliques en 3 : 3 et non en 1 : 1. Les colorants obtenus, quoique teignant la laine, n'offrent pas d'intérêt pratique. — *C. r.*, 1904, 138, 1618-1619 ; [20/6*]. (*A. Granger.*)

C. Liebermann, et **B. Pleus**, *Contribution à l'histoire de l'acide anthraquinone-α-monosulfonique.* — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 646-48; 20/2: [8/2]. Berlin, Org. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

H. Decker et **Th. Hock**, *Sur quelques combinaisons ammonium : méthylation de l'acide ms-phénylacridine-o-carbonique.* L'act. de CH^3I sur l'ac. ms-phénylacridine-o-carbonique (I) fournit d'abord l'iodhydrate de l'éther méthylique de l'acide, puis l'iodométhylate de ce dernier. Celui-ci, traité par la soude, se transf. dans la lactone de l'ac. oxydihydrocarbonique (II), F. 245°; cette dernière se dissout dans HI en donnant l'iodométhylate de l'ac. o-carbonique, qui, traité par Ag^2O



humide, fournit la bétaïne (III), de l'ac. Az-méthyl-phényl-acridine-carbonique, dont le picrate fond à 212°-215°. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1002-12; 26/3: [2/3]. Genève, Lab. de l'Université. (*L.*)

A.-G. Perkin, *Note sur les catéchines.* La catéchine provenant de l'*Acacia catechu* est différente de celle du *Gambier catechu*; l'aut. propose de lui donner le nom d'acacatéchine. — *Proc.*, **1904**, **20**, 171-172; 30/6. (*Ed. Salles.*)

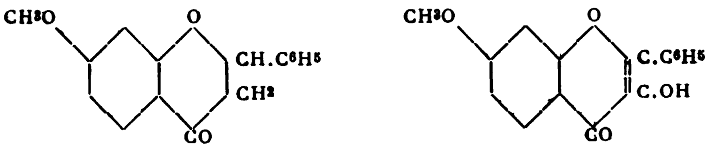
A.-G. Perkin, *Un constituant de l'indigo de Java.* La substance colorante jaune indiquée par Rawson dans l'indigo de Java à la formule $C^{15}H^{10}O^6$; elle forme des aig. jaunes, F. 276°-277°; elle donne un composé acétylé $C^{15}H^6O^6(C^2H^3O)^4$, qui, crist. dans l'alcool méthylique, fond d'abord à 116-120° et ensuite à 181-182°. La matière colorante est analogue au camphérol. — *Proc.*, **1904**, **20**, 172, 30/6. (*Ed. Salles.*)

J. Herzig et **J. Pollak**, *Brésiline et hématoxyline.* La triméthylbrésilone, dissoute à froid dans H^2SO^4 conc., puis versée sur de la glace, donne un corps blanc, crist., F. 170°-173°. Celui-ci, traité pendant 4 à 5h. par l'anhydride acétique et l'acétate de Na, fournit la β-acétyltriméthyldéhydrobrésiline, F. 183°-185°. Traitée par l'alcool et H^2SO^4, elle donne la β-triméthyldéhydrobrésiline, F. 215°-220°.

La tétraméthylhématoxylone se comporte de la même façon; elle est transf. par H^2SO^4 conc. en un corps, F. 165°-167°, qui, traité par l anhydride acétique et l'acétate de Na, fournit la β-acétyltétraméthyldéhydrohématoxyline, F. 193°-196°. — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 631-33; 20/2: [8/2]. Vienne, I chem. Univ. Lab. (*L.*)

C. Liebermann et **S. Lindenbaum**, *Sur la condensation de l'oxyhydroquinone avec les aldéhydes.* Les aut. ont cond. l'oxyhydroquinone avec divers aldéhydes en sol. alcoool. aq. au b.-m. en présence d'ac. sulfurique très dil. Avec le benzaldéhyde, on obt. un leuco-dérivé, le 9-phényl-2:3:6:7-tétraoxyxanthène, $C^6H^5.CH\langle{}^{C^6H^2(OH)^2}_{C^6H^2(OH)^2}\rangle O$, qui s'oxyde facil. en une mat. col., la phényltrioxyfluorone, dont le dér. triacétylé fond à 230°-233°. Avec la formaldéhyde, on obt. l'hexaoxydiphénylméthane $CH^2[C^6H^2(OH)^3]^2$, F. 227°-230°. Avec l'acétaldéhyde, on arrive direct. à la méthyltrioxyfluorone $CH^3.C\langle{}^{C^6H^2(OH)^2}_{C^6H^2O(OH)}\rangle O$. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1171-80; 26/3: [14/3]. Berlin, Org. Lab. der techn. Hochschule. (*L.*)

St. von Kostanecki et **M.-L. Stoppani**, *Synthèse du 3-oxyflavonol.* Les aut. partent de la 2'-oxy-4'-méthoxychalcone $(CH^3O)(OH)C^6H^3.CO.CH{:}CH.C^6H^5$, obt. par condens. du paeonol avec le benzaldéhyde. Ce corps, chauffé au réfrig. à reflux avec H^2SO^4 à 10 %, se cond. en 3-méthoxyflavanone (I), F. 91°, dont le dér. isonitrosé, chauffé en sol. acét. avec H^2SO^4 à 10 %, donne le 3-méthoxyflavonol (II), F. 180°, d'où l'on retire facil., par act. de HI, le 3-oxyflavonol, F. 257°-259°. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1180-82; 26/3: [15/3]. Berne, Lab. de l'Univ. (*L.*)



D. Vorlaender et **O. Apelt**, *Préparation de l'indol au moyen de l'indoxyle.* Les aut., en réduisant l'indoxyle par Na à 60°-70°, saturant par CO^2 et distillant avec la vap. d'eau dans un courant de ce gaz, ont obt. de l'indol, F. 52°. On peut aussi opérer la réduct. avec la poudre de Zn en sol. alcaline. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1134-35 ; 26/3 : [14/3]. Halle-a.-S., Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

O. Kym, *Etude de quelques benzimidazols et de leurs dérivés colorants.* Par trait. de la triamidodiphénylamine avec le chlorure de nitrobenzoyle en présence de NaOH, on obt. l'o-p-p'-trinitrotribenzoyl-triamidodiphénylamine, F. 303-304°, qui, par réduct. énergique avec Sn + HCl, fournit le p-amido-α-phényl-Az-p-amidophényl-m-amidobenzimidazol, F. 223-224°. L'aut. a prép. d'autres dér. analogues. Les mat. col. azoïques qui dérivent de ces bases n'ont pas une très grande affinité pour la fibre du coton. — *B.*, **1904**, **37**, n° 5, 1072-74; 26/3 : [4/3]. Genève, Lab. de l'Univ. (*L.*)

R. Stollé, *Sur la transformation des dérivés hydraziniques en combinaisons hétérocycliques. VI. Sur des dérivés tolyliques et benzyliques du furodiazol et du thiodiazol* (en collab. avec H. P. STEVENS)., Les hydrazides second. des trois ac. toluyliques $CH^3.C^6H^4.CO.AzH.AzH.CO.C^6H^4.CH^3$, chauffées à 300°, éliminent une mol. d'eau et fournissent les ditolylfurodiazols corresp.

$$CH^3.C^6H^4.C\underset{\diagdown O \diagup}{\overset{\diagup Az.Az \diagdown}{}}C.C^6H^4.CH^3$$

(dér. o, F. 121°; m, F. 72°; p, F. 175°). L'hydrazide sym. second de l'ac. phénylacétique, chauffée avec $ZnCl^2$, donne de même le dibenzylfurodiazol, F 98°.

Le di-p-tolylthiodiazol, F. 156-158°, et le dibenzylthiodiazol, F. 98°, ont été obt. en chauffant les hydrazides sym. second. corresp. avec le sulfure de phosphore dans le vide. — *J. pr.*, **1904**, [2], 69, n° 8, 366-81 ; 30/4. Heidelberg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

R. Stollé, *Sur la transformation des dérivés hydraziniques en combinaisons hétérocycliques. VII. Sur la transformation de l'hydrazide sym. sec. de l'acide m-chlorobenzoïque en dérivés du bb'-diazol* (en collab. avec H. FŒRSTER). Cet hydrazide, chauffé avec P^2O^5, donne le di-m-chlorophénylfurodiazol, F. 144°; avec P^2S^5, le di-m-chlorophénylfurodiazol, F. 151°; avec le chlorure de zinc ammoniacal le pyrrodiazol corresp., F. 220°. — *J. pr.*, **1904**, [2], 69, n° 8, 382-84; 30/4. Heidelberg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

S.-F. Acree, *Sur la préparation du phénylurazol au moyen de l'α-carbéthoxyphénylsemicarbazide.* Lorsqu'on traite l'α-carbéthoxyphénylsemicarbazide $C^2H^5CO^2.Az(C^6H^5).AzH.CO.AzH^2$ par l'éthylate de Na dans l'alcool absolu, cet éther se condense avec élimation d'alcool et form. de phénylurazol

$$\begin{matrix} C^6H^5Az & — & Az \\ \diagup & & \| \\ OC.AzH & . & COH \end{matrix}$$

, qui se ppte sous forme de sel de Na. La condens. a lieu égal. en sol. aq. en présence de KOH à l'ébull. et HCl ppte le phénylurazol. L'aut. montre que, dans ce cas, l'alcali saponifie l'éther et forme le sel alcalin de l'α-carbéthoxyphénylsemicarbazide; aussitôt que la sol. est acidulée, l'ac. phénylsemicarbazide-α-carbonique mis en liberté perd spontanément H^2O et se condense en phénylurazol. — *B.*, **1904**, **37**, n° 3, 618-25 ; 20/2 : [4/2]. Utah Univ., Salt Lake City. (*L.*)

Gustave Koller, *Action réciproque entre l'anhydride phtalique et les diamines aromatiques* (I). En faisant bouillir en suspension dans l'eau un mélange de benzidine et d'anhydride phtalique, l'aut. a obtenu un produit tout différent de celui préparé par S. GABRIEL (*B.*, **11**, 2262) en faisant fondre des quantités équimoléculaires de ces mêmes corps. Le composé obtenu par GABRIEL avait été caractérisé plus tard par BANDROWSKI (*B.*, **17**, 1181) comme étant le *diphtalyliminodiphényle-4-4'*. Ce dernier corps renferme 2 restes phtaliques sur un noyau benzidinique, tandis que le prod. de l'aut. obtenu en suspension dans l'eau ne renferme qu'un reste phtalique et possède la form. I. La présence de l'eau parait donc provoquer chez les diamines aromatiques la format. d'un autre produit de substitution. Par nitration de cette comb. il s'est formé, à côté d'un dérivé mononitré, une subst. insol. dans l'alcool, dont la constitution est encore à déterminer. En chauffant le nitrodérivé avec une solut. étendue de carbonate de Na, on obt. un produit sol. chez lequel on peut facilem. caractériser un groupem. amino libre et qui par suite doit être un dérivé phtalylique de la nitrobenzidine, dérivé substitué en un seul groupe amino. Suit la partie expérimentale. — *B.*, **1904**, **37**, 2880-2883 ; [13/7]. Lab. f. chem. Techn. organ. Stoffe an der techn. Hochschule, Wien. (*G. Laloue.*)

AzH ⟨ ⟩ – ⟨ ⟩ AzH
| OC CO |
(I)

M.-I. Konovalof et **Orlof**, *Sur les acides formés dans la nitration au moyen de l'acide azotique étendu.* Dans les produits de la réact. de AzO^3H ét. sur le tertiobutylxylène (obtenu par action du chlorure d'isobutyle sur le métaxylène en présence de $AlCl^3$) on a trouvé un acide $C^{11}H^{15}CO^2H$, F. 158-159°, qui crist. dans l'éther de pétrole en crist. du syst. rhombique. Dans les conditions où le butylxylène s'est formé, le radical isobutyle a dû se convertir en radical tertiaire ; mais comme l'a montré KONOVALOF, le radical butyle tertiaire ne réagit pas à 110° avec AzO^3H de dens. 1,075 ; il faut donc que ce soit l'un des CO^2 unis directement au noyau benzénique qui ait été converti en CO^2H. L'acide obtenu doit être l'acide $(3)CH^3.C^6H^3\begin{matrix}\diagup C(CH^3)^3(1) \\ \diagdown CO^2H(5)\end{matrix}$ de BAUR-THURGAU, F. 162°, bien que son pt de F. soit un peu plus bas. Distillé avec la chaux sodée, il donne du tertiobutyltoluène ; AzO^3H de dens. 1,12, vers 225-240°, le convertit en ac. trimésique. Cet acide est sol. dans l'alcool ét., peu sol. dans la ligroïne ; dans l'eau bouillante, il crist. en lamelles. — Ж., **1904**, **36**, 232. Keif, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

C. Hell et **Fr. Wiegandt**, *Sur des combinaisons de la série du stilbène* (II). *α-phénylstilbène et éther méthylénique du 3 : 4-dioxystilbène.* Les aut. ont déjà préparé le p-méthoxystilbène et l'α-méthylstilbène en appliquant la méth. de synthèse de Grignard. Ils décrivent maintenant la préparat. de l'α-phénylstilbène et de l'éth. méthylénique du 3-4-dioxystilbène. Lorsqu'on fait réagir le chlorure de benzylmagnésium sur la benzophénone en sol. éth. il se forme le benzyldiphénylcarbinol, $(C^6H^5)^2(C^6H^5CH^2.C.OH$, qui, purifié, crist. en longues aig. brillantes, F. 88-89°. Le rendement est meilleur ainsi que lorsqu'on opère sur la benzophénone fondue. — Le chlorure de benzylmagnésium réagit aussi facilement avec le pipéronal ; lorsqu'on introduit ce dernier à l'état fondu dans le chlorure on obtient, après purification. un comp. crist. en longues aig. bl., F. 95-96°, qui constituent l'*eth. méthylénique du 3 : 4-dioxystilbène*, $C^6H^3(O^2CH^2).CH:CH.C^6H^5$. En solut. chlformique cet éth. fixe 2 at. Br pour former un dibromure crist. en pet. aig. bl., F. 188°. — *B.*, **1904**, **37**, 1429-1432 ; [29/3]. Lab. für allgem. Chem. der techn. Hochschule-Stuttgart. (*G. Laloue.*)

J.-W. Brühl et **H. Schröder**, *Recherches physicochimiques sur l'acide camphocarbonique, ses sels, ses éthers et leurs sels.* Les essais cryoscopiques et ébullioscopiques montrent que l'ac. camphocarbonique, ainsi que d'ailleurs ses propr. chimiques permettaient de le prévoir, se trouve à l'état bimoléculaire lorsqu'il est en solut. dans l'éth. ou dans bzn., et à l'état monomoléculaire lorsqu'il est en sol. dans H^2O ou dans les alcools. Des essais de vitesse de saponification des sels d'éthers de l'ac. camphocarbonique ont montré que la comb. $C^{10}H^{14}ONa.COO.CH^3$ se saponifie déjà à plus de 70 °/₀ en 1h., tandis que le sel $C^{10}H^{14}ONa.COO.C^5H^{11}$ en solut. méthylalcool. à 17° reste complètement inaltéré. En solut. dans l'éther ou dans bzn., ni l'ac. camphocarbonique ni aucun de ses sels ne possèdent une conductibilité électrique appréciable. — *B.*, **1904**, **37**, 2512-2524 ; [17/6]. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

W.-A. Tilden et **F.-P. Leach**, *Nitrosocyanures de limonène.* On obtient le nitrosocyanure de limonène en faisant digérer le β-nitrosochlorure de limonène ou le mélange d'α et de β avec le cyanure de potassium ; sa formule est

$$CH^3.C(CAz)\left\langle\begin{matrix} CH(AzO).CH^2 \\ CH^2 \text{———} CH^2 \end{matrix}\right\rangle CH.C\left\langle\begin{matrix} CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\right.$$

— *Proc.*, **1904**, **20**, 163-164 ; 30/6, et *Soc.*, **1904**, **85**, 931-933 ; Juillet. Londres, Royal College of Science. (*Ed. Salles.*)

M.-J. Konovalof. *Sur les combinaisons azotées de la série du menthane.* Le menthane employé provient de la réduction par HCl et le couple Zn-Cu du bromure de menthyle formé par action de HBr sur le menthol ; l'aut. le considère comme étant :

$$(CH^3)^2\underset{7}{C}H.CH\left\langle\begin{matrix} \overset{2}{C}H^2 - \overset{3}{C}H^2 \\ \underset{6}{C}H^2 - \underset{5}{C}H^2 \end{matrix}\right\rangle \overset{4}{C}H(CH^3).$$

Le menthane peut être nitré en vase ouvert par AzO^3H de dens. 1,075, à la températ. de l'éb. ; mais il faut un temps beaucoup plus long qu'en tubes scellés ; les produits sont les mêmes. On obtient principalement un dérivé nitré tertiaire ; Eb. 135-137° sous 25mm. ; $D_0^0 = 1,005$; $D_0^{22} = 0,9871$; $N_D^{22} = 1,4621$. Réduit par Sn et HCl fumant, ce dérivé donne une amine, Eb. 109-110° sous 750mm. ; $D_0^0 = 0,8690$, $D_0^{22} = 0,8451$; $N_D^{22} = 1,45622$. L'analyse du produit nitré et du chloroplatinate de l'amine indique les comp. $C^{10}H^{19}AzO^2$ et $(C^{10}H^{19}AzH^2.HCl)^2.PtCl^4$. — On a comparé divers dérivés de cette amine aux dérivés corresp. de la menthylamine et de la carvomenthylamine de Baeyer, dont la structure est connue ; il n'a pas été possible de les identifier ; la seule formule possible pour l'amine est donc :

$$(CH^3)^2CAzH^2.CH\left\langle\begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix}\right\rangle CH\,CH^3$$

L'action de AzO^3H s'exerce donc principalement sur le CH uni à deux groupes CH^2. — Ж., **1903**, **36**, 237-247. Kief, Institut polytechnique. (*Corvisy.*)

Fritz Ullmann et **Gadient Engi**, *Sur le 9-diphénylxanthène.* Lorsqu'on traite l'éth. phénylique du salicylate de méthyle (form. I) par le bromophénylmagnésium, on obtient le phénoxytriphénylcarbinol (form. II). Ce dernier par départ d'eau donne facilem. le *diphénylxanthène* (form. III). Cette même comb. prend naissance à partir de la xanthone ; pour cela par action du bromophénylmagnésium on transforme cette dernière en *phénylxanthydrol* (form. IV) que l'on condense ensuite avec de l'aniline.

(I) : $C^6H^4(COO.CH^3)$—O—C^6H^5

(II) : $C^6H^4[COH(C^6H^5)^2]$—O—C^6H^5

(III) : $C(C^6H^5)^2$ reliant deux noyaux benzéniques unis par —O—

(IV) : $C(C^6H^5)(OH)$ reliant deux noyaux benzéniques unis par —O—

(VI) : $C(C^6H^5)(C^6H^4.AzH^2)$ reliant deux noyaux benzéniques unis par O

Cette condensation avec l'aniline donne l'amidodiphénylxanthène (form. V) ; qui par destruction du groupe amido donne facilem. le diphénylxanthène. Suit la partie expérimentale du travail, dans

laquelle nous relèverons seulement les propr. suivant du *diphénylxanthène*, $C^{25}H^{18}O$ (form. III): crist. dans l'ac. acét. en crist. incolores, F. 200°: insol. dans les ac. conc., peu sol. dans l'alc. bouill.; fac. sol. dans l'éth. et dans le bzn. — *B.*, **1904**, **37**, 2367-2374; [6/6]. Lab. Univ. Genève. (*G. Laloue.*)

Paul Juillard, *Sur l'érythrine.* L'aut. signale la discordance entre la formule actuelle de l'érythrine $C^{20}H^{22}O^{10} + 1,5H^2O$ et les faits suivants. L'érythrine des lichens à orseille, extraite par l'alcool, l'acétone ou l'ac. acét. agissant sur les lichens lavés à l'éther, diffère de l'érythrine à la chaux classique, F. 137°; elle fond à 146-148°, a pour formule $C^{40}H^{44}O^{20} + 2H^2O$, s'hydrate sous l'influence de CaO et donne après traitement par HCl ou CO^2 un corps $C^{40}H^{46}O^{21}$, sol. dans l'acétone, l'alcool, qui en solut. alcoolique se scinde en 2 mol. d'érythrine simple $C^{20}H^{22}O^{10} + H^2O$, F. 138°.

CH³ — OH. [cycle] O. C.(OH)(OH)(OH) (I)

CH³ — OH [cycle] O. C.(OH)<O>C⁴H⁶(OH)² (II)

Ces trois corps peuvent fournir en dissolution dans le phénol, déjà à t. 260°, ou dans l'alcool à l'éb., des mol. égales de picroérythrine et orsellate de phényle ou d'orsellate d'éthyle stables dans H^2O bouillante. L'aut. propose pour l'ac. orsellique hydraté et pour la picroérythrine les formules I et II.

L'érythrine naturelle semble un dianhydride dérivé de l'ac. anhydroorthodicarbonique et fixé à l'orcine et à l'ac. picroérythrinique. L'érythrine classique est à considérer comme un mél. de l'érythrine simple et de l'ac. anhydrodiérythrique. Les considérations de l'aut. l'amènent à donner à l'érythrine la formule ci-contre et au corps isolé par HCl ou CO^2 la formule modifiée par la substitution de deux OH à l'O faisant la double liaison inférieure des deux groupes moléculaires. — *Bl.*, **1904**, [3], **31**, 610-615; 20/5. (*A. Granger.*)

CH³ CH³ — OH [cycle] O.C<O>CO. [cycle] OH — O O — ²(OH)C⁴H⁶<O>C C<O>C⁴H⁶(OH)² — CH³ CH³ — O O — OH [cycle] [cycle] OH

A.-P. Lidof et **G.-N. Goulinof**, *Sur le pigment vert de la lignine.* Dans certaines forêts de la Russie on trouve des masses de lignine putréfiée colorée en vert. Les aut. ont entrepris l'étude de ce pigment. Il est insol. dans l'eau froide, sol. dans l'ac. acétique conc., l'acétone, le chloroforme, bouillant, moins sol. dans l'alcool froid, le benzène, peu sol. dans l'alc. méthylique, l'éther, insol. dans l'éther et les huiles de pétrole, mais sol. dans les huiles grasses. — On traite la lignine par une sol. aq., ou mieux alcoolique de KOH; diverses matières passent en dissol.; le sel de K du pigment est insol. dans l'alcool, mais il se dissout dans l'eau quand on enlève l'excès de KOH; un acide le ppte de nouveau; on utilise cette propriété pour purifier le pigment. Ce corps est acide; avec un excès d'alcali, il donne une sol. jaune brun; avec une quant. moindre, une sol. verte; les sels de métaux alcalino-terreux sont insol. et forment des laques vertes de diverses nuances. — Le pigment de la lignine possède aussi des OH alcooliques, car il donne un dérivé acétylé avec l'anhydride acétique. Les sol. acides ou alcalines sont réduites par H en leucodérivés incolores, reprenant leur couleur par oxydation. — L'aut. donne à cette matière colorante le nom d'*arborine.*

L'arborine a un pouvoir colorant considérable : elle teint la laine et la soie sans aucun mordant; pour le coton, il faut un mordant. Elle paraît susceptible d'applications importantes. — Ж., **1904**, **36**, 202. Kharkof, Institut technologique. (*Corvisy.*)

Rudolf Ditmar, *Contribution à la connaissance de la chimie du caoutchouc et de ses produits de distillation.* L'aut. étudie l'action de AzO^3H sur les diverses fractions de « caoutchoutine » que l'on obtient par distillation sèche du caoutchouc. — *B.*, **1904**, **37**, 2430-2434; [8/6]. Graz. (*G. Laloue.*)

H.-B. Hill et **J.-P. Sylvester**, *Sur certains dérivés sulfamidés du furfurane.* L'objet de cette recherche était de déterminer si on pouvait former des sulfimides dans les séries du furfurane. Des deux méthodes de préparation de ces corps dans la série aromatique, celle par oxydation des orthométhylsulfamides était inadmissible à cause de l'instabilité du noyau du furfurane à l'égard des oxydants. La deuxième méthode consistant à traiter par l'ammoniaque le chlorure de l'ac. ortho-β-sulfocarboxylé fut seule employée.

Trois ac. pyromuciques différents ont été étudiés, l'ac. β-sulfo-δ-méthylpyromucique, l'ac. β-sulfo-δ-chloropyromucique et l'ac. β-sulfo-δ-bromopyromucique. Chacun des deux premiers de ces ac. fut traité par PCl^5 en quantité suffisante pour former le chlorure $RSO^2Cl.COCl$, tandis que le troisième fut traité par le pentabromure. Le chlorure ou le bromure fut traité par AmOH; mais, au lieu d'obtenir le sulfimide $RCOAzHSO^2$, on obtint un diamide : le β-sulfamido-δ-méthylpyromucamide, $C^4HOCH^3.SO^2AzH^2.COAzH^2$, F. 196-197°, le β-sulfamido-δ-chloropyromucamide, $C^4HOCl.SO^2AzH^2.COAzH^2$, F. 212°; le β-sulfamido-δ-bromopyromucamide, $C^4HOBr.SO^2AzH^2.COAzH^2$, F. 219-220°

Ces diamides abandonnent de l'ammoniaque avec une sol. d'hydrate de baryte; mais, au lieu d'obtenir le sulfimide, il se forme un ac. β-sulfamidopyromucique, et ces acides ne se transforment pas facil. en sulfimides comme les ac. orthosulfamidobenzoïques corresp.; au contraire, ils restent inaltérés même si on les chauffe seuls ou avec de l'ac. chlorhydrique ou oxalique. Il résulte des expériences faites que les sulfimides du groupe furfurane ne se forment pas dans les mêmes conditions que ceux du groupe benzénique.

L'ac. β-sulfamido-δ-méthylpyromucique $C^4HOCH^3.SO^2AzH^2.COOH$ fond à 217-218°; l'ac. β-sulfamido-δ-chloropyromucique $C^4HOCl.SO^2AzH.COOH$ fond à 194-195°; l'ac. β-sulfamido-δ-bromopyromucique $C^4HOBr.SO^2AzH^2COOH$ fond à 190-191°. Plusieurs sels de chacun de ces ac.

sont décrits. L'action du brome et de l'eau sur ces ac. donne les furfuranes substitués suivants : $C^4HOCH^3Br.SO^2.AzH^2$, F. 123°; $C^4HOClBr.SO^2AzH^2$, F. 134-135°; $C^4HOBr^2.SO^2AzH^2$, F. 153-154°. Un traitement plus avancé de ces substances par le Br. et l'eau donne un composé méthylé de l'ac. sulfoacrylique : $CH^3COCHC.COOH.SO^3H$ et les deux composés halogénés de l'ac. sulfofumarique : $C^2H.SO^3H(COOH)^2$. Pour la partie expérimentale qui est très importante nous renvoyons à l'original. — *Am.*, 1904, 32, n° 3, 185-228 ; Septembre. (*E. Theulier.*)

H.-B. Hill et **O.-F. Black**, *Sur l'action du nitrite potassique sur l'éther monobromique.* Les produits formés par l'action des nitrites alcalins sur l'ac. mucobromique ont été déjà l'objet d'une étude de la part de HILL et SAUGER. Un produit d'une nature différente, qu'ils obtinrent par l'action du nitrite de K sur le mucobromate d'éthyle, n'a pas été décrit plus avant. Sa formule devait être à cette époque $KC^6H^6AzO^6$, mais aucune réaction ne donna de preuves définitives de sa structure ; celle-ci fut étudiée et déterminée par l'étude de l'action du brome et de l'eau, qui le décompose en donnant une huile composée de dibromonitrométhane et d'ac. glyoxylique. Comme il était possible que l'ac. provînt de l'oxydation du gr. éthyle du mucobromate d'éthyle, cette réaction fut confirmée par l'emploi du sel de K, $KC^5H^4AzO^6$; cette décomp. montre qu'on a affaire à l'éthylnitromaléate. Cette structure fut confirmée par l'étude de l'action de l'ammoniaque qui donna l'amide $AzO^2C — COAzH^2$ / ‖ / $HC — COO(AzH^4)$. Plusieurs sels de cet ac. amidé furent faits et analysés. L'éthylnitromaléate de K est une substance très stable ; il n'est pas décomposé même en chauffant à siccité avec HCl conc., et des essais pour former d'autres sels par double décomposition restèrent infructueux ; cependant on put faire le sel d'ammoniaque et le sel d'aniline. Le sel de K, traité en sol aq. par l'hydrate de baryte, donne un volumineux ppté qui n'était pas un éthylnitromaléate, mais le sel d'un autre ac., que HCl dilué décomposa en CO^2 et ac. nitrolactique ; ce sel est le nitromalate basique de Ba. L'ac. acétonitrolactique $H^2CAzO^2HCOC^2H^3OCOOH$ et son sel d'argent furent faits et analysés. L'ac. nitrolactique contient un atome de carbone asymétrique et un ac. actif peut être obtenu ; il possède une rotation spécifique lévogyre d'environ 20°. La constitution de l'ac. nitrolactique fut déterminée en le réduisant avec l'étain et HCl, qui le convertit en ac. β-aminolactique (isosérine), caractérisé par son sel de Cu et une détermination de sa solubilité. L'ac. en question est donc l'ac. α-oxy-β-nitropropionique. Pour la partie expérimentale, voir l'original. — *Am.*, 1904, 32, n° 3, 228-242 ; Septembre. (*E. Theulier.*)

J.-N. Collie, *Action du chlorure d'acétyle sur le sel solide de diacétylacétone et la constitution des composés de pyrone.* En sol. de chlf., l'aut. a obtenu la diacétyldiméthylpyrone ; en répétant l'opération, le principal produit obtenu était le diacétylorcinol, F. 94°. Dans une troisième opération, qui eut lieu dans un mélange réfrigérant, un troisième corps fut formé, F. 75°. Ce dernier corps colore le chlorure ferrique en rouge, décolore une sol. de brome à froid et, après avoir été chauffé quelque temps, donne avec la soude caustique et le chlf. la réaction caractéristique de l'orcinol. Le mémoire contient des formules nouvelles pour la pyrone et ses différents dérivés. — *Proc.*, 1904, 20, 158-159 ; 30/6, et *Soc.*, 1904, 85, 971-980 ; Juillet. Londres, University College ; Organic Chemistry Lab. (*Ed. Salles.*)

St. von Kostanecki, **V. Lampe** et **J. Tambor**, *Synthèse de la galangine.* Ce corps, extrait des racines de galanga par JAHN (*B.*, 14, 2305, 2807 [1881], et *Arch. der Pharm.*, 1882, 161), fut étudié il y a cinq ans (*B.*, 32, 318), par HERSTEIN et KOSTANECKI qui lui assignèrent la form. I d'un 1-3-dioxyflavonol. Cette formule vient d'être confirmée par la synthèse de la galangine. Pour cela les aut. préparent d'abord la *1-3-diméthoxyflavonone* (form. II), puis son *isonitrosodérivé* qui, par saponif. avec SO^4H^2 à 10 % et ac. acét., donne le *1-3-diméthoxyflavonol* (form. III). Ce dernier enfin par ébullit. avec HI conc., puis mis en contact avec une solut. de SO^3NaH, fournit le 1-3-dioxyflavonol ou galangine (form. I), sous forme de ppté orange. La galangine pure crist. en aig. $C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$ dont F. = 217-218°. — *B.*, 1904, 37, 2803-2806 ; [6/7]. Univ. Lab. Bern. (*G. Laloue.*)

(I): O; HO; C.C⁶H⁵; C.OH; HO CO
(II): O; CH³O; CH.C⁶H⁵; CH²; CH³O CO
(III): O; CH³O; C.C⁶H⁵; C.OH; CH³O

F. Dobrzynski et **St. von Kostanecki**, *Sur un isomère de la galangine.* Il s'agit du *3-4-dioxyflavonol* de form. ci-contre et pour le mode de préparat. duquel, analogue à celui décrit dans les deux précédents mémoires, nous renvoyons à l'original. Cet isomère forme des aig. j. pâle, F. 249° ; dérivé triacétylé, F. 210°. — *B.*, 1904, 37, 2806-2809 ; [6/7]. Univ. Lab. Bern. (*G. Laloue.*)

HO O; HO; C.C⁶H⁵; C.OH; CO

St. von Kostanecki et **W. Szabranski**, *Synthèse du flavonol.* La *flavonone* (form. I) récemment préparée par les aut. se transforme en un *isonitrosodérivé* (form. II) lorsqu'on traite sa solut. alcool. bouill. par du nitrite d'amyle et HCl conc. Ce dernier dérivé donne dans beaucoup de

bzn. une poudre crist., F. 158-159° avec décomposit.; il se dissout dans la soude faible en lui communiquant une coul. jaunâtre.

(I) O, CH.C^6H^5, CH^2, CO — (II) O, CH.C^6H^5, C:Az.OH, CO — (III) O, C.C^6H^5, C.OH, CO

Par ébullit. avec l'ac. acétique et SO^4H^2 à 10 %, l'isonitrosodérivé a pu être transformé en *flavonol* (form. III), qui constitue la subst. mère d'un grand nombre de mat. color. végétales j. et qui jusqu'ici était encore inconnu (voy. aussi Kostanecki et Tambor, *B.*, 35, 1679). Le flavonol crist. dans l'alc. en aig. j. clair, F. 169-170°; très peu sol. dans NaOH conc. Le dérivé acétylé crist. dans l'alc. en longues aig., F. 110-111°. SO^4H^2 conc. colore faiblem. les crist. de flavonol; il les dissout pour donner une solut. incolore à fluorescence violette très intense.—*B.*, **1904**, **37**, 2819-2820; [11/7]. Univ. Lab. Bern. (*G. Laloue.*)

Amé Pictet, *Sur des transpositions pyrogénées dans la série pyrolique.* — *B.*, **1904**, 37, 2792-2797; [4/7]. Pharm. chem. Univ. Lab. Genf. (*G. Laloue.*)

Eug. Khotinsky et **Amé Pictet**, *Sur des dérivés bromés de l'acide pyrrol-α-carbonique et de l'acide Az-méthylpyrrol-α-carbonique.*—*B.*, **1904**, 37, 2798-2802; [4/7]. Pharm. chem. Univ. Lab. Genf. (*G. Laloue.*)

G. Mazzara et **A. Borgo**, *Sur l'action du brome dans le trichloropyrrol. Imide chlorobromomaléique* (VII). Par l'action du brome sur le trichloropyrrol en sol. acétique, on obtient l'*imide chlorobromomaléique*, qui crist. du benzène en prismes jaunâtres, F. 196°. Son *éther méthylique,* déjà connu, fond à 103°.

La formation de l'imide peut s'expliquer en admettant qu'il se forme d'abord le dibromotrichloropyrrol, $C^4Cl^3BrAzBr$, qui par l'action de l'eau se transforme dans l'imide chlorobromomaléique suivant l'équation : $C^4Cl^3BrAzBr + 2H^2O = 2HCl + HBr + C^4ClBrO^2AzH$. — *G.*, **1904**, **34**, [II], 125-128; 30/8 : [5/5]. Parme, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Mazzara, *Action du chlorure de sulfuryle et du brome sur le pyrrol* (VIII). L'aut. a obtenu le *trichloromonobromopyrrol*, C^4Cl^3BrAzH, en traitant le pyrrol en sol. dans l'éther absolu, refroidie à 0°, d'abord avec le chlorure de sulfuryle, et ensuite avec le brome. Le produit de la réaction crist. de l'éther de pétrole en prismes monocliniques, qui s'altèrent à la lumière, et fondent à 115° avec décomposition.

La constitution de ce nouveau composé est représentée par la formule : (Cl, Br, Cl, Cl, AzH)
en effet, il donne par oxydation l'imide chlorobromomaléique; et son éther méthylique, oxydé, donne aussi la méthylimide chlorobromomaléique. — *G.*, **1904**, **34**, [II], 178-184; 30/8 : [20/5]. Parme, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

L.-A. Tschougaef et **N.-A. Schlesinger**, *Essai de synthèse de l'hémopyrrol.* Les aut. ont préparé le méthylisopropylpyrrol : (CH = C(CH³) ; CH = C(CH(CH³)²) >AzH)
décrit il y a qq. années par Tiemann et Semmler, en chauffant la dicétone $CH^3.CO.CH^2.CH^2.CO.CH(CH^3)^2$ pendant 2h. à 180° avec une sol. alcoolique d'AzH^3. La base obtenue est presque pure. On en a préparé le composé $(C^8H^{11}Az)^2Hg.4HgCl^2$, analogue au comp. corresp. de l'hémopyrrol. On admet pour celui-ci la formule $CH^3.C = CH$ / $CH^3.CH^2.CH^2.C = CH$ >AzH, qui aurait besoin d'être confirmée. Pour faire la synthèse de ce comp., les aut. ont d'abord produit, au moyen des éthers sodiumpropylmalonique et α-bromopropionique, l'éther de l'acide tricarbonique $CH^3.CH.CO^2C^2H^5$ / $C^3H^7.C = (CO^2C^2H^5)^2$, lequel, par saponification, donne l'ac. méthylpropylsuccinique, probablement inconnu, Eb. 156-157°; cet acide se dépose dans l'eau en petits cristaux; il se sublime en fines aiguilles. On en a formé le sel d'AzH^4, qui, distillé sous 20mm., donne l'imide $CH^3.CH.CO$ / $C^3H^7.CH.CO$ >AzH, crist.; F. 51-53°. En chauffant cet imide avec P^2S^3, on a obtenu un produit donnant la réact. pyrolique, c.-à-d. qu'un copeau de sapin imprégné de HCl s'y colore en rouge; mais on n'a pas encore réussi à isoler l'hémopyrrol. Les recherches sont continuées. — Ж., **1904**, **36**, 190. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

William Kürter et **Karl Haas**, *Contributions à la connaissance de l'hématine.* (*Communication provisoire : Sur des dérivés de l'acide méthylpropylmaléique et sur l'hémopyrrol.*) Les aut. ont effectué la synthèse de l'*anhydride méthylpropylmaléique* (form. I) en se servant à peu près du procédé employé par Michael et Tissot (*J. pr.*, [2], 46, 300 et 312) pour la préparat. de l'anhydride pyrocinchonique. Le rend. en produit brut atteint 26 %. On isole l'*ac. méthylpropylmaléique* pur en passant par le sel de Ba, $C^8H^{10}O^4Ba + H^2O$, peu sol. dans l'eau et qui crist. en paillettes. L'anhydride de form. I constitue un liq. mobile, réfringent, Eb. (corr.) = 241-242° et $D^{18} = 1{,}098$; assez sol.

(I) $CH^3.C - CO$ / $C^3H^7.C - CO$ >O — (II) $CH^3.C - CO$ / $C^3H^7.C - CO$ >AzH

dans les solv. ordin. On le transf. en l'imide corresp. (form. II) par chauffage de 3h. à 130° avec AzH^3

alcoolique. Ce nouveau corps forme des cristaux à odeur iodoformée, F. 56-57°, et qui sont sublimables sans décomposition ; facilem. sol. dans les solv. ordin. et dans AzH^3 dilué. — L'*hémopyrrol*, préparé par la méth. de Nencki et Talesky (*B.*, **34**, 997), fut oxydé au moyen de l'ac. chromique ; les aut. obtinrent ainsi un corps se présentant sous forme d'aig., F. 63-64°, qu'ils n'ont pu encore identifier ; ils sont amenés à supposer que l'hémopyrrol, qui n'est pas encore connu à l'état de pureté absolue, pourrait être constitué par un mélange d'isomères. — *B.*, **1904**, **37**, 2470-2473 ; [16/6]. Stuttgart et Tübingen. (*G. Laloue.*)

Treat-B. Johnson et **George-A. Menge**, *Sur l'action de la phénylhydrazine sur les benzoylpseudo-urées : dérivés du 1-5-diphényl-3-aminopyrro-α-β'-diazol.* Les 1 : 5-dialkyltriazols ont été obtenus déjà par action de la phénylhydrazine sur les acylthiocarbamates, les acyldithiocarbamates, les acylimidothiocarbonates et les acylimidodithiocarbonates. On serait porté à croire d'après ces résultats que la tendance relative des groupes CS alk., CS, CO, CO alk., à réagir avec l'hydrogène des groupes aminés dans la phénylhydrazine peut être exprimée par l'arrangement suivant : CS alk. > CS > CO > CO alk. Il serait intéressant de décider si la règle précédente s'applique à d'autres composés contenant ces groupes ou si c'est une tendance générale pour les 1 : 5-dialkyltriazols de se former de préférence aux 1 : 3-dialkyltriazols. Les acyloxygènepseudo-urées $RCOAz : C(OR)AzH^2$ donneraient les 1 : 3-dialkyltriazols d'après la règle précédente. On a trouvé que ces comp. réagissent moins rapid. avec la phénylhydrazine que les autres types de dérivés qui ont été examinés. Les acylpseudothio-urées réagissent à la t. ord. avec la phénylhydrazine, tandis que les acyloxygènepseudo-urées restent inaltérées dans les mêmes conditions. Elles réagissent néanmoins à 130-150° et donnent les 1 : 5-dialkyltriazols analogues aux acylpseudothio-urées. Les oxygènepseudo-urées présentent donc une exception à la règle émise ci-dessus. La phénylhydrazine réagit avec le benzoylrhodanide pour donner quatre produits définis : la benzoylphénylthiosemicarbazide, F. 136° ; le 1 : 5-diphényl-3-mercaptotriazol, F. 187° ; le 1 : 3-diphényl-5-mercaptotriazol, F. 248° ; le quatrième produit ne put être isolé. La facilité avec laquelle les acylimidothiocarbonates et les acylimidodithiocarbonates réagissent avec les amines pour former des pseudo-urées laisse supposer qu'elles pourraient réagir avec les pseudothio-urées basiques non substituées pour former des dérivés triaziniques. La pseudoéthylthio-urée se combine au benzoylimidodiéthylthiocarbonate à la t. ord. ; on obtient des cristaux fusibles à 48°. Une détermination de l'azote concorde avec le calcul pour l'éthylmercaptoéthoxyphényl-1 : 3 : 5-triazine. On pourrait supposer que l'hydroxylamine réagit avec un acylimidothiocarbonate pour former une acylpseudo-urée substituée, qui pourrait alors se condenser en un furo-α-β'-diazol. L'hydroxylamine réagit avec le benzoylimidodiéthylthiocarbonate en sol. alc. à la t. ord. ; il se dégage beaucoup de chaleur et du mercaptan est mis en liberté ; on peut isoler un produit fondant à 48° et une dét. d'azote s'accorde avec l'α'-phényl-β-éthoxyfuro-α-β'-diazol. Les acyloxygènepseudo-urées réagissent facilement avec l'hydroxylamine. La benzoylpseudoéthylphénylurée et l'hydroxylamine réagissent tout de suite en solution alcoolique à 50° ; on obtient un comp. cristallin dont la dét. de l'azote correspond à un dérivé du furo-α-β'-diazol. — *Am.*, **1904**, **32**, n° 4, 358-372 ; Octobre. (*E. Theulier.*)

E. Mameli, *Sur l'éther méthylpipéronylique.* En faisant agir l'iodométhylate de magnésium sur le pipéronal, l'aut. avait déjà obtenu, avec d'autres composés, une substance F. 111°. Cette substance, identique avec celle décrite par Béhal, est l'*éther méthylpipéronylique*, qui se forme suivant l'équation :

$$2\,H^2C\left\langle\begin{matrix}O-C\diagup CH \diagdown\!\!\diagdown CH\\ \| \qquad\qquad | \\ O-C\diagdown CH\diagup\!\!\diagup C\end{matrix}\right.-CH\left\langle\begin{matrix}OH\\CH^3\end{matrix}\right. = H^2O + 2\,H^2C\left\langle\begin{matrix}O-C\diagup CH \diagdown\!\!\diagdown CH\\ \| \qquad\qquad | \\ O-C\diagdown CH\diagup\!\!\diagup C\end{matrix}\right.-\underset{CH^3}{\underset{|}{C}}-HO-\underset{CH^3}{\underset{|}{CH}}-\left.\begin{matrix}HC\diagup CH\diagdown\!\!\diagdown C-O\\ \| \qquad\qquad | \\ C\diagdown CH\diagup\!\!\diagup C-O\end{matrix}\right\rangle CH^2$$

On peut l'obtenir facil. en abandonnant pendant longtemps la sol. éthérée de l'alcool méthylpipéronylique, obtenue dans la réaction déjà indiquée.

L'éther méthylpipéronylique est une substance blanche, très sol. dans alcool, bzn. et chlf., insol. dans les alcalis. Il ne réagit pas avec le brome, la phénylhydrazine, l'hydroxylamine, le chlorure de benzoyle ; il donne avec l'ac. nitrique un mélange de dérivés nitrés.

Par l'action de la chaleur il se décompose en eau et pipéronyléthylène :

$$\begin{matrix}CH^2.O^2.C^6H^3.CH.CH^3\\ |\\ O\\ |\\ CH^2.O^2.C^6H^3.CH.CH^3\end{matrix} = H^2O + 2CH^2.O^2.C^6H^3.CH : CH^2.$$

L'aut. a étudié l'action de plusieurs substances inorganiques sur l'alcool méthylpipéronylique, et il a trouvé qu'elles provoquent la transformation de l'alcool quelquefois dans l'hydrocarbure non saturé (pipéronyléthylène), quelquefois dans l'éther méthylpipéronylique. — *G.*, **1904**, **34**, [II], 170-177 ; 30/8. Cagliari, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

M.-C. Schuyten, *Sur la thiosalipyrine et la thiorésopyrine.* En traitant l'antipyrine par le thiosalicylate de sodium, il ne se prod. par de thiosalipyrine ; il n'est pas possible non plus d'obt. de thiorésopyrine. — *Handelingen 7e Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congres, 1903*, **1904**, **7**, 1-2. Anvers, (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F.-W. Semmler, *Note sur quelques alcaloïdes liquides.* L'aut. a déterminé, pour les comparer entre elles, les réfractions moléculaires des alcaloïdes suiv. : coniine, nicotine et spartéine. Il a trouvé : *Coniine*, $C^8H^{17}Az$, $D^{20} = 0{,}8440$, $n_D = 1{,}4505$, d'où réfr. moléc. = 40,51. — *Nicotine*, $C^{10}H^{14}Az^2$, $D^{20} = 1{,}011$; $n_D^{20} = 1{,}5270$, d'où réfr. moléc. = 49,2 (ce qui concorde avec le chiffre déterminé

directem. et celui calculé par Brühl, *Ph. Ch.*, 16, 218). — *Spartéine*, $C^{15}H^{26}Az^{2}$; $D^{20} = 1,0199$; $n^{D} = 1,5291$, d'où réfr. mol. = 70,8. Comme le calcul donne aussi exactem. 70,8, lorsqu'on admet qu'il n'y a pas de double liaison et lorsqu'on suppose les 2 at. Az tertiaires, comme on sait de plus, d'après les recherches les plus récentes, que la spartéine n'est pas réductible, on peut affirmer que la moléc. de spartéine renferme 4 anneaux. — *B.*, 1904, 37, 2428-2430; [16/6], Greifswald. (*G. Laloue.*)

R. Pschorr et **C. Massaciu**, *Sur la constitution de la thébénine*. — *B.*, 1904, 37, 2780-2792 [28/6]. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

J.-J. Dobbie et **C.-K. Tinckler**, *Constitution de l'hydrastinine*. En sol. d'éther ou de chlf., l'hystratinine a la constitution carbinolique; mais, en sol. aqueuse ou alc., le solv. semble agir, car le corps prend alors la structure d'une base ammoniacale. — *Proc.*, 1904, 20, 162-163; 30/6, et *Soc.*, 1904, 85, 1003-1010; Juillet. Edimbourg, Museum of science and art. (*Ed. Salles.*)

Emile Fischer, *Synthèses de polypeptides. II.* Travail fait en partie avec la collaboration de H. Leuchs. Voyez aussi *B.*, 36, 2982. — L'aut. décrit quelques polypeptides du gycocolle, de l'alanine inactive, de la leucine et de la l-tyrosine active, polypeptides qui furent préparés par comb. de ces corps avec l'éther chloracétique et l'ac. α-bromoisocaproïque inactif. D'après les nombreuses observations de l'aut. il existe une grande analogie entre les polypeptides de synthèse et les peptones naturelles. Pour tous les détails nous sommes obligé de renvoyer le lecteur à l'original. — *B.*, 1904, 37, 2486-2511; [13/6]. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Emile Fischer et **Umetaro Suzuki**, *Synthèses de polypeptides. III. Dérivés de l'acide α-pyrrolidine-carbonique*. — *B.*, 1904, 37, 2842-2848; [22/7]. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

CHIMIE ANALYTIQUE

G. Griggi, *Réactifs indicateurs dans le dosage du glucose par le liquide de* Fehling. L'aut. passe en revue les différents réactifs proposés pour cette détermination, et donne la préférence à celui de Bach. — *Boll. Chim. Farm.*, 1904, 43, 565-567; Août. Alessandria. (*Rossi.*)

Villiers, Magnier de la Source, Rocques et **Fayolle** *Sur la recherche de la saccharine dans les boissons alimentaires*. 3 opérations succ.: 1° défécation de la boisson par $FeCl^{3}$ et $CaCO^{3}$, par $FeCl^{3}$ et $MgCO^{3}$, par $KMnO^{4}$, par le sous-acétate de Pb; 2° extraction par div. proc.; 3° caractérisation par div. proc. — *Rev. intern. falsif.*, 1904, 17, 104-110; Juill.-Août. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F.-W. Bauer, *Contribution à la connaissance de la réaction à l'indophénine*. Cette réaction consiste, comme on le sait, à agiter avec $SO^{4}H^{2}$ conc. et de l'isatine le bzn. supposé contenir du thiophène; dans ce dernier cas, l'ac. se colore en bleu foncé. Cette réaction n'est donnée que lorsqu'on se sert de $SO^{4}H^{2}$ commercial ordinaire. Lorsqu'on emploie de l'ac. chimiquem. pur, la colorat. ne se prod. qu'après addition d'agents oxydants tels que $Fe^{2}Cl^{6}$ ou $AzO^{3}H$, ou sinon l'ac. ne prend qu'une teinte j.verte, surtout lorsqu'en fermant le tube on évite l'accès de l'air. D'après cela il semble qu'on peut conclure que l'indophénine, contrairement à ce qui était admis jusqu'ici, ne se forme pas par simple départ d'eau dans la réact. mol. à mol. de l'isatine et du thiophène. — *B.*, 1904, 37, 1244-1245; [16/3]. Betriebslab. der Anilin. und Anilinfarbenfabrik von K. Oehler, Offenbach. (*G. Laloue.*)

C. Liebermann et **B. Pleus**, *Contribution à la connaissance de la réaction du thiophène avec $SO^{4}H^{2}$ nitreux*. Schwalbe (*B.*, 37, 324) a fait remarquer dernièrement qu'il se trouvait aujourd'hui dans le commerce des bzn. (des fabr. de coke) qui ne donnent pas l'ancienne réaction du thiophène et il proposait de la remplacer par la « réaction de l'indophénine », puisque l'isatine au contraire, donnait des résultats positifs. Schwalbe admettait, pour expliquer la non-réussite de l'ancienne réaction, qu'il pouvait se trouver dans ces bzn un produit encore inconnu qui aurait la propriété de masquer cette réaction. Les aut. se rangent à cette hypothèse et ils montrent qu'entre autres, de petites quantités de *furfurol* et de *coumarone* peuvent rendre la réaction au thiophène beaucoup moins nette. Mais d'un autre côté les aut. montrent aussi que les bzn. étudiés par Schwalbe contiennent en réalité beaucoup moins de thiophène que les autres, et que par suite il n'est pas surprenant que la réaction de Liebermann soit moins nette avec ces produits Ils indiquent ensuite une petite modification; on mélange $SO^{4}H^{2}$ conc. pur avec 6 % de $AzO^{2}Na$ et 6 % d'$H^{2}O$. Après un repos de 24h. on décante pour séparer de $Na^{2}SO^{4}$ et, pour le contrôle, on mél. 4cc. du bzn. à examiner avec 3 ou 4 gouttes du réactif. On agite assez longtemps et en présence de $C^{4}H^{4}S$ on obt. ainsi une coloration bleue. — *B.*, 1904, 37, 2461-2464; [13/6]. Techn. Hochschule. Berlin. (*G. Laloue.*)

A. Bonn, *Extrait du Rapport sur le fonctionnement du Laboratoire municipal d'analyses de la Ville de Lille pour l'année 1903*. — *Rev. intern. fals.*, 1904, 17, 102-104; Juill.-Août. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Méthodes adoptées en Suisse pour l'analyse des denrées alimentaires. Extraits du Manuel Suisse des denr. alim. — *Bl. surveillance* (Bruxelles), 1904, 405-478; Juillet. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

E. H. Jenkins, *Extrait du VIIe rapport annuel de la « Agricultural Experiment. Station » de l'Etat de Connecticut* (*Etats-Unis*). Législation; document concernant l'analyse du lait, de

boissons gazeuses non alcooliques et des essences de fruits, le saindoux, les fromages, des denrées coloniales. — *R. intern. falsific.*, 1904, 17, 67-72; Mai-Juin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A. Lemoine, *Détermination de l'indice de neutralisation des acides insolubles.* — *Bl. surveillance* (Bruxelles), 1904, 374-377; Juin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

K. Farnsteiner, *Sur la méthode au lithium pour la séparation des acides saturés des graisses.* L'aut. a trouvé par exp. que l'acétate de Li employé pour sép. les ac. gras ne donne que des résultats inexacts; il en résulte que les données de PARTHEIL et FÉRIÉ concernant la teneur du beurre, de la margarine et du saindoux en ac. palmitique, stéarique, myristique et laurinique sont également fausses. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 129-136; 15/7. Staatl. Hyg. Inst. Hambourg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J.-H. Van Leent, *Sur les réactions qui s'observent dans la détermination de l'indice d'iode.* Les éléments actifs des sol. de HÜBL, EPHRAÏM et WIJS sont le monochlorure d'iode et l'acide hypoiodeux; les prod. d'add. ne subissent aucune modific. ultérieure par soustraction ou addition d'HCl. HCl. mis en liberté provient de la dissoc. électrol. du monochlorure d'iode et de l'add. d'acide hypoiodeux: il n'y a pas de subst. d'hydrogène par des halogènes. La sol. de 10gr., 5 est la meilleure. — *Chemisch Weekblad*, 1904, 1, 773-782; 24/9, [Août]. Watergraafsmeer. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Leperre, *Recherches sur la réfraction des graisses et des acides gras.* La dét. de l'ind. de réfraction est précieuse dans l'anal. des savons et dans le cas où la quant. de graisse est faible. Les coeff. restent constants pour les huiles, tandis qu'ils augm. avec le temps pour les ac. libres. — *Handelingen 7e Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congres, 1903*, 1904, 7, 111-112. Gand, Lab. de la ville. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A.-H. Gill et **S.-N. Mason**, *La recherche de l'huile minérale dans les oléines de graisse distillées.* Les graisses qui servent dans l'industrie de la laine, autrefois abandonnées sans profit, sont aujourd'hui recueillies, soumises à la distillation et séparées en 2 parties, la *stéarine*, solide, et l'*oléine*, liquide. La composition des oléines est très variable: on y trouve des éthers saponifiables d'ac. gras, des ac. gras libres, de la mat. insaponifiable (alcools supér.) et des hydrocarbures provenant de la décomp. des ac. gras pendant la distill. La présence de ces derniers a conduit certains marchands à falsifier l'oléine en y ajoutant de l'huile minérale, beaucoup moins chère. On arrive à déceler ces adultérations en séparant les hydrocarbures des oléines et en comparant ceux-ci aux huiles minérales ordinaires au moyen de l'indice de brome, de l'activité optique et de la fluorescence. — *Am. Soc.*, 1904, 26, no 6, 665-71; Juin. Boston, Massachusetts Inst. of. Technol. (*L.*)

W. Fahrion, *L'analyse des graisses et la chimie des matières grasses en 1903.* Examen des nouvelles méthodes analytiques, avec leurs avantages et leurs inconvénients, et exposé des principaux problèmes de l'industrie des corps gras: Synthèse de corps gras en partant des carbures des pétroles. Méthode pour empêcher le rancissement des graisses. Transformation de l'ac. oléique en un ac. solide pouvant entrer dans la fabrication des bougies. Décoloration des huiles. Séparation de la glycérine et du NaCl sans distillation. Procédé simple de saponification n'altérant pas les produits. La partie relative à l'analyse est très développée et la bibliographie très complète. — *Z. angew. Ch.* 1904, 17, 810-815; 17/6. (*L. François.*)

Henseval, *Contribution à l'étude du dosage de la matière grasse du lait.* Comparaison des méth. acidobutyrométrique de GERBER, d'extraction par l'éther et de RÖSE-GOTTLIEB. — *Bl. Surveillance*, 1904, 361-368; Juin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

M. Henseval, *Contribution à l'étude du dosage de la matière grasse.* Le lait homogénifié par le proc. GAULIN demande des précautions spéciales; pour le dosage par le proc. GERBER il faut en gén. centrifuger et réchauffer 2 ou 3 fois pour obtenir toute la graisse. Par le proc. SOXHLET, il faut une extraction de 18 à 20h. pour dissoudre toute la graisse. — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 529-535; 15/9. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Wiedmann, *Sur la recherche des graisses alimentaires corrompues.* — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 136-139; 15/7. Chem. Untersuchungsamt der Stadt Chemnitz. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Dr A. Steinmann, *Détermination indirecte de la matière grasse du lait au moyen de la formule de* REISCHMANN. Article polémique à la suite des articles antérieurs de l'aut. et de M. PIERRE. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 348; Septembre. (*G. Reverdy.*)

A. Demichel, *Formule donnant le poids de l'extrait du lait au moyen du poids spécifique et de la matière grasse.* Posons $P =$ poids du litre ; $A =$ poids de l'eau ; $G =$ poids de la mat. grasse; $S =$ poids des substances non-beurre ; $g =$ poids spécifique de la matière grasse, $c =$ celui des substances autres que l'eau et la graisse. On aura : $P = A + G + S$ et $1000^{cc.} = \frac{A}{1} + \frac{G}{g} + \frac{S}{c}$. La valeur de $g = 0{,}95$; celle de $c = 1{,}603$. La forme définitive devient $S = 2{,}659\,P + 0{,}14\,G$, sur laquelle on peut facil. construire une table à double entrée. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 305 ; Août. (*G. Reverdy.*)

Grossmann et **Meinhard**, *Sur l'appréciation du beurre hollandais.* Nombreux résultats analyt. montrant notamment que l'ind. REICHERT est très bas. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 237-243 ; 15/8. Kreis Untersuchungsamt Ruhrort. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Vanderplancken, *Recherche et dosage des huiles non saponifiables dans le café falsifié.* Extraction de la paraffine par l'éther et traitement du rés. par KOH. — *Handelingen 7e Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congrès, 1903*, 1904, 7, 324-325. Gand. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

J. Leperre, *Sur le dosage des acides dans le pain.* Extraction des ac. volatils par distill. L'acidité du pain normal se maintient constante pendant plusieurs jours. — *Handelingen 7e Vlaamsch nat. en Geneesk. Congrès, 1903*, 1904, 7, 109-110. Gand, Labor. de la ville. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Lührig, *Sur l'appréciation des pâtes aux œufs.* La teneur en œufs est basée sur la quant. d'extrait éthéré et de l'ac. lécithine-phosphorique. — *Z. Untersuch.-Nahrungs-u-G. Mittel*, 1904, 8, 337-347 ; 15/9. Chem. Untersuchungsamt der Stadt Chemnitz. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Duchacek, *Contribution à l'étude de la composition chimique du café et de ses succédanés.* Etude importante dans laquelle l'auteur fait connaître en détail les méthodes qu'il adopte pour le dosage de : eau, azote total, matières grasses, cellulose et lignine, pentosanes, caféine, cendres, solubles et insolubles, azote et albuminoïdes insolubles, matières insolubles non azotées, extrait aqueux, azote soluble des albuminoïdes solubles, dextrine. L'article se termine par des tableaux analytiques très complets. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 292-303 ; Août, et *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 139-46 ; 15/7. (*G. Reverdy.*)

P. Carles, *Dosage des lies et tartres.* Il n'existe aucun rapport entre la méthode à la casserole et les méthodes scientifiques. Le choix de celles-ci n'est pas non plus indifférent. Voici les conclusions : un raffiné sera dosé à la liqueur sodique titrée elle-même avec du bitartrate pur ; un tartre brut riche le sera aux méthodes Teschmacher, Klein ou Actual ; une lie vineuse pauvre par le procédé Actual ; une lie riche en pigment bleu par le procédé Klein ; une matière où prédomine le bitartrate de potasse par le procédé Goldemberg ; une matière à prédominance de tartrate, malate de chaux, si elle contient du phosphate d'alumine, par le procédé Carles ; les résidus d'usine par les procédés Carles ou Goldemberg. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 310. (*G. Reverdy.*)

Pontio, *Dosage des impuretés de la gutta-percha.* Afin d'éviter l'entraînement des parties insolubles qui se produit dans sa méthode (*R. G. C.*, 1904, nº 1, 13), l'aut. conseille d'éviter le contact du solvant et de la matière à traiter qui doit être soumise seulement aux vapeurs de toluène ou chlf. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 335 ; Septembre. (*G. Reverdy.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

P. Mazé, *Sur la zymase et la fermentation alcoolique.* La zymase est très répandue dans les cellules vivantes, au contact ou à l'abri de l'air suivant qu'elles sont aérobies ou anaérobies. Elle s'accumule de préférence en l'absence d'oxygène. L'action de la zymase sur la molécule de sucre est complexe. La formation de deux fonctions ac. et de deux fonctions alcool laisse supposer que l'ac. lactique est un produit intermédiaire entre le sucre et l'alcool. Cet ac. se dédouble aussi en alcool et CO^2. — *C. r.*, 1904, 138, 1515-1517 ; [13/6*]. (*A. Granger.*)

J.-E. Abelous, *Sur l'existence d'une diastase oxydoréductrice chez les végétaux. Conditions de son action.* La pomme de terre peut oxyder l'aldéhyde salicylique à condition que les oxydases proprement dites qu'elle renferme ne puissent agir, en présence de l'air, sur les combinaisons oxygénées qui doivent être réduites par la diastase oxydo-réductrice, condition réalisée quand les cellules végétales ne sont pas détruites par la pression et quand on opère à l'abri de l'air. — *C. r.*, 1904, 138, 1619-1620 ; [20/6*]. (*A. Granger.*)

H. Kunz-Krause, *Sur l'existence de combinaisons aliphatiques-alicycliques dans le règne végétal.* L'ac. cyclogallipharique que l'aut. a extrait des noix de galle constitue le premier représentant d'un nouveau groupe de substances végétales naturelles, les acides gras cycliques. Ces corps peuvent être considérés comme les prod. de la métamorphose régressive des albuminoïdes. — *J. pr.*, 1904, [2], 69, nº 9, 385-86 ; 9/5. Dresde, Chem. Inst. der tieraerztlichen Hochschule. (*L.*)

G. André, *Sur les variations que présente la composition des graines pendant leur maturation.* La maturation d'une graine est caractérisée entre autres choses par la transformation progressive des hydrates de carbone, sol. dans H^2O, en hydrates insol., saccharifiables par les ac. étendus. La proportion de H^2O contenue dans les graines va sans cesse en diminuant. Un mouvement de migration s'effectue en outre chez la graine. — *C. r.*, 1904, 138, 1510-1512 ; [13/6*]. (*A. Granger.*)

Eug. Charabot et **G. Laloue**, *Distribution de quelques substances organiques dans la fleur d'oranger.* La fleur s'enrichit en eau pendant son épanouissement ; les pétales sont plus hydratés que l'ensemble des autres organes floraux, et la fleur tout entière est plus riche en eau que la feuille et la tige. L'acidité volatile augmente dans une fleur pendant l'épanouissement de celle-ci et se répartit entre les pétales et l'ensemble des autres pièces. L'huile essentielle est surtout contenue dans les pétales ; cette huile essentielle augmente surtout pendant la floraison. Pendant le développement de la fleur, l'huile essentielle s'enrichit en éthers d'alcools terpéniques, anthranilate de méthyle et alcool total ; l'éthérification se continue dans la fleur, mais d'une façon lente. Le géraniol augmente dans l'huile alors que le linalol diminue. L'huile extraite des pétales est plus riche en anthranilate de méthyle que celle provenant des autres organes floraux. — *C. r.*, 1904, 138, 1513-1514 ; [13/6*]. (*A. Granger.*)

Propriétaire-Gérant : **George F. JAUBERT.**
IMPRIMERIES CERF.

RÉPERTOIRE GÉNÉRAL
DE
CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE [1]

APPAREILS

G.-W. Rolfe et **Ch. Field**, *Quelques notes sur les lectures au polariscope de* Laurent. Les aut. rappellent que, pour que les indications de cet instrument aient quelque valeur, il faut toujours indiquer : 1° la nature exacte de la lumière employée pour les mesures de rotation ; 2° l'étalon saccharimétrique de l'échelle du coin de quartz de l'instrument ; 3° la nature de la subst. mesurée ; 4° la t. à laquelle les comparaisons sont faites. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 8, 986-990 ; Août. Boston, Massachusetts Inst. of Technol., Sugar Lab. (*L.*)

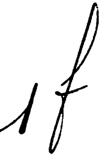
H.-E. Sawyer, *Variations de types parmi les saccharimètres de* Ventzke. Il semble exister deux types de ces instruments, les uns gradués pour le vrai centimètre cube, les autres pour le c. c. de Mohr. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 8, 990-95 ; Août. Dorchester (Mass.). (*L.*)

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

Geoffroy Martin, *Sur une méthode de représentation graphique des propriétés des éléments au moyen de surfaces caractéristiques.* Le problème qui a été étudié par l'aut. comprend la construction de qq. figures géométriques qui représentent quantitativement les propriétés chimiques des éléments. De telle sorte qu'à chaque élément différent correspondra une figure différente, et par la simple inspection de la forme de la figure corresp. à un élément particulier, considéré sous des conditions particulières de t. et de pression, il sera possible de prédire les propriétés de cet élément. Il faut d'abord déterminer les facteurs dont dépendent les propriétés de l'élément et les représenter géométriquement. Ces facteurs résultent des forces attractives de l'élément; en connaissant ces forces, on connaîtra ttes les particularités chimiques de l'élément. Pour chaque élément, l'aut. a construit une surface géométrique, qu'il appelle surface caractéristique de l'élément. Il conclut que : les surfaces d'affinité d'éléments similaires sont similaires, et réciproquement ; la forme de la surface d'affinité d'un métal est diamétralement opposée à celle d'un métalloïde; l'inactivité chimique de l'Az est simplement apparente. La surface d'affinité de l'H montre qu'il appartient au groupe des métaux alcalins et pas au groupe du Cl ; le point de l'affinité maximum change du F au Li comme quand on passe du Li au F. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 175-177 ; 7/10. (*Laurent.*)

J.-W. Walker, *Ionisation et combinaison chimique.* — *Soc.*, **1904**, **85**, 1082-1098 ; Juillet. Montréal, Mac Gill University, Mac Donald Chemistry and Mining Building. (*Ed. Salles.*)

J.-W. Walker, **D. Mac Intosh**, **E. Archibald**, *Ionisation et combinaison chimique chez les composés hydrogenés des halogènes liquides et l'hydrogène sulfuré.* — *Soc.*, **1904**, **85**, 1098-1105 ; Juillet. Montréal, Mac Gill University, Mac Donald Chemistry and Mining Building. (*Ed. Salles.*)



S.-W. Young et **W.-H. Sloan**, *Modification de la méthode du point de congélation.* Le principe de la méth. consiste à utiliser un agitateur à glace, au moyen duquel on agite d'abord le solvant pur ; on lit alors l'indication du thermomètre pour connaître le F du solvant. Puis on ajoute une certaine quant. de la subst. dont on veut déterminer le poids mol. et on la fait dissoudre en secouant. La sol. est ensuite de nouveau remuée avec l'agitateur à glace et l'on détermine le F. de la sol. Pour obt. la conc. de la sol., le tube est d'abord pesé vide, puis plein après les mesures. La diff. des poids, moins le poids de la subst. dissoute, donne le poids du solvant. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 8, 913-22 ; Août. Stanford Univ. (*L.*)

W. Vaubel, *Sur la grandeur moléculaire des combinaisons à l'état solide et les rapports entre la pression osmotique, l'abaissement du point de congélation et l'élévation du point d'ébullition.* L'aut. arrive aux conclusions suivantes : 1° Quand on dissout un corps dans l'eau, le corps dissous agit sur le complexe $(H^2O)^6$ de telle façon qu'une mol. de H^2O est remplacée par la mol. du corps dissous M, soit : $(H^2O)^6 + M = (H^2O)^5.M + H^2O$. 2° La mol. ainsi distraite du complexe $(H^2O)^6$ exerce les fonctions d'une mol. vaporisée. Elle cherche à se dilater, si la possibilité d'occuper un plus grand espace lui est offerte, et elle produit les phénomènes de tension osmotique avec ses rapports avec la pression et la t. 3° La quant. de travail qui est soustraite à l'eau, à son point de congél., par la dissol. d'un corps, est à celle qui lui est soustraite au point d'ébull. dans le rapport de 227,6 à 63. Avec l'élévation de la t., l'influence du corps dissous sur le solvant diminue donc bcp.; par contre, l'influence visible, qui se mesure par la pression osmotique, augmente. 4° La pression osmotique d'une sol. corresp. presque exact. à la pression qui se déduit de l'élévation du point

1. Les extraits paraissant dans le *Répertoire* étant sans exception **rédigés spécialement à son usage**, **leur reproduction** ***même avec indication de source***, est interdite.

d'ébull. Si on les exprime toutes deux en atm., on trouve des valeurs presque identiques (63 contre 64,9). 5° L'abaiss. du point de congél. par la sol. d'un corps dans l'eau s'explique par les mouvem. de la mol. de vapeur corresp. et ceux du corps dissous; l'élévation du point d'ébull. s'explique seulement par l'act. inhibitrice des mouvem. de la mol. d'H^2O sur la formation de la vapeur; l'action du corps dissous dans ce cas est donc égale à o. — *J. pr.*, **1904**, [2], **69**, n° 12, 545-59; 28/6. Darmstadt. (*L.*)

G. Bruni et **A. Callegari**, *Sur la congélation des solutions dans des dissolvants dimorphes.* Considérations théoriques et exemples pour lesquels on renvoie à l'original. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 481-489; 1/5. *G.*, **1904**, **34**, [11], 198-207; 5/10. Bologne, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

L. Levi-Bianchini, *Sur le point critique de quelques solutions salines diluées.* Notice préliminaire. L'aut. annonce une étude sur le point critique des solutions de plusieurs sels, surtout dans l'alcool méthylique. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [11], 174-176; 7/8. Padoue, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Bruni et **A. Callegari**, *Solutions solides entre les dérivés nitrés et nitrosés.* En appliquant la méthode cryoscopique, les aut. ont constaté la formation de sol. solides entre le nitrosobenzène et le nitrobenzène; le p-nitrosotoluène et le p-nitrotoluène; les éthers éthyliques des acides o-nitrosobenzoïque et o-nitrobenzoïque. Ces sol. solides sont vertes, ainsi que les sol. liquides des dérivés nitrosés. Cette même couleur a été observée dans les sol. solides de l'aldéhyde o-nitrobenzoïque avec l'ac. o-nitrosobenzoïque. Quant aux dérivés isonitrosés, la p-nitrosodiéthylaniline forme des cristaux mixtes avec la p-nitrodiéthylaniline; les aut. admettent dans ce cas l'existence des deux formes tautomères dans la solution.

Probablement les nitrites et les nitrates alcalins forment aussi des sol. solides; en effet W.-J. MÜLLER a observé que ces composés ne peuvent pas être séparés complètement les uns d'avec les autres par cristallisation. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 567-573; 15/5: [1/5]. *G.*, **1904**, **34**, [11], 246-254; 5/10. Bologne, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Bruni et **A. Trovanelli**, *Nouvelles recherches sur les solutions solides.* On n'avait pas observé jusqu'ici des cas d'isomérie et de formation de cristaux mixtes entre des composés organiques oxygénés et ulfurés. Les aut. en ont étudié quelques cas, et ils ont constaté la formation de sol. solides entres les ac. acétique et thioacétique ($CH^3.CO.SH$), tandis que cela n'a pas lieu entre l'acétamide et la thioacétamide ($CH^3.CS.AzH^2$); l'uréthane forme des sol. solides avec le thio-uréthane $AzH^2.CO.S.C^2H^5$, et ne les forme pas avec l'isomère $AzH^2CS.OC^2H^5$. On peut conclure que, dans la série grasse, on observe la formation des sol. solides entre les substances possédant les groupes $\equiv C - OH$ et $\equiv C - SH$, tandis que celles qui diffèrent par les groupes $= C = O$ et $= C = S$ ne forment pas de cristaux mixtes. Cette règle ne s'applique pas aux composés aromatiques: en effet, le phénol ne donne pas de sol. solides avec le thiophénol. Les aut. ont enfin étudié un cas de formation de sol. solides entre deux composés halogénés, c'est-à-dire le p-nitrofluorobenzène et le p-nitrochlorobenzène. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei.* **1904**, [5], **13**, [11], 176-183; 7/8. *G.*, **1904**, **34**, [11], 349-357; 4/11. Bologne, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

M. Padoa et **D. Galeati**, *Sur les diminutions de la vitesse de cristallisation provoquées par des substances étrangères.* PICKARDT avait établi deux règles, suivant lesquelles des quantités équimoléculaires de différentes substances, dissoutes dans le même dissolvant, produiraient la même diminution de la vitesse de cristallisation; et pour la même substance, les diminutions de la vitesse seraient proportionnelles aux racines carrées des conc.

Les aut. ont répété les exp., en employant comme dissolvants l'α-naphtylamine, la diphénylamine, le benzile et la benzophénone. Ils parviennent, d'accord avec DREYER, à la conclusion que les règles de PICKARDT ne correspondent pas à la réalité. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [11], 107-111; 17/7. Bologne, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

S.-J. Lévités, *Sur le frottement intérieur des solutions colloïdales.* L'aut. a mesuré le frottement intér. de diverses sol. colloïdales, en faisant varier la tempér., la conc., etc. Le phénomène de la gélification de ces sol. est plus ou moins lent selon les conditions; l'aspect extérieur ne permet pas d'en suivre la marche, mais on peut le faire par la mesure de la viscosité; cette propriété est une des marques les plus caractéristiques de la gélification. — Ж., **1904**, **36**, 401-418. Saint-Pétersbourg, Usine pour l'industrie des os. (*Corvisy.*)

M. Padoa, *Sur les équilibres entre chlorocamphre et bromocamphre.* I. L'α-chlorocamphre et l'α-bromocamphre sont isodimorphes. Le chlorocamphre est monoclinique au-dessous de 75°, monométrique de 75 à 92° (temp. de fusion). Le bromocamphre est monoclinique et fond à 75°; sa forme monométrique est labile et fond près de 46°. Ces deux composés donnent entre eux des sol. solides dans tous les rapports; l'aut. a étudié les courbes de congélation de leurs mélanges, et la composition des cristaux mixtes qui se séparent des mélanges liquides. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 723-732; 19/6: [4/6]. Bologne, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

M. Padoa, *Sur les équilibres entre chlorocamphre et bromocamphre.* II. L'aut. a étudié les mélanges de bromocamphre lévogyre et de chlorocamphre dextrogyre, et il a trouvé que dans ce cas il se forme des cristaux mixtes pseudoracémiques, et non un vrai composé racémique. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [11], 31-34; 3/7. Bologne, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

P. Zoubof, *Remarques sur la détermination des chaleurs de combustion au moyen de la bombe calorimétrique de* BERTHELOT. L'aut. examine les avantages et les inconvénients de la méthode de la bombe calorimétrique. Un des plus graves défauts est l'impossibilité d'empêcher complètement l'évaporation des liquides volatils; la combustion des vapeurs dans la bombe peut n'être pas complète; l'aut. avait déjà indiqué un moyen de supprimer en partie cet inconvénient. — Certaines classes de corps fournissent dans diverses expériences des résultats peu concordants; telles sont les cétones. La cause en est peut-être l'action que O comprimé exerce sur ces substances; en général, il ne semble pas qu'il y ait là une action chimique proprement dite; mais peut-être la forte pression exerce-t-elle une action physique capable de faire varier la chal. de combustion; on fera bien d'effectuer la combustion aussitôt que possible après l'introduction de O comprimé. — L'auteur appelle aussi l'attention sur le degré de pureté que doivent présenter les corps étudiés pour que les erreurs provenant de ces impuretés ne surpassent pas les erreurs résultant de l'emploi de la méthode elle-même. — Ж., 1904, 36, 275-287. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

66-8

G. Bruni, *Sur la configuration des stéréoisomères maléiques et fumariques et des composés acétyléniques correspondants.* L'aut. observe que les théories publiées récemment par PFEIFFER s'accordent avec les conclusions auxquelles il était déjà arrivé dans ses travaux précédents, et que les recherches sur les solutions solides et sur l'isomorphisme peuvent servir à établir la constitution et la configuration des composés chimiques. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1904, [5], 13, [1], 626-632; 4/6 : [15/5]. Bologne, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

R. Nasini et **F. Anderlini**, *Observations spectroscopiques à des températures très élevées.* Les aut. ont employé dans leurs expériences le four électrique à tuyau de HELBIG. L'iode donne au-dessus de 1000° un spectre lumineux d'émission. L'azote donne aussi un spectre lumineux à une température très haute, probablement voisine de 3000°. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1904, [5], 13, [II], 56-66; 17/7 : [10/4]. (*Rossi.*)

W.-N. Hartley, *Spectre d'absorption de la p-nitrosodiméthylaniline.* Les conclusions de ce travail sont les suivantes : l'absorption à la partie la moins réfrangible s'étend dans l'infra-rouge, et dans la partie la plus réfrangible dans l'ultra-violet. Les rayons transmis forment ainsi une bande jaune et verte.

La différence existant entre les constitutions du p-nitrosophénol, de la quinone-oxime et de la p-nitrosodiméthylaniline ne peut s'expliquer par la substitution de l'hydroxyle par le groupe $Az(CH^3)^2$.

En ce qui concerne les phénols et les anilines alkylsubstituées, l'absorption est variable dans l'ultra violet, mais l'introduction de AzO étend l'absorption aux rayons colorés. Pour une certaine dilution de p-nitrosodiméthylaniline, il y a transmission de la plus grande partie de l'ultra-violet.

Il est probable qu'une sol. de p-nitrosophénol est un mélange de deux formes tautomères, l'une un phénol, l'autre une oxime. — *Proc.*, 1904, 20, 160-161; 30/6, et *Soc.*, 1904, 85, 1010-1018; Juillet. Dublin, Royal College of Science. (*Ed. Salles.*)

H.-J. Fenton, *Note sur l'influence des émanations du radium sur l'oxydation atmosphérique en présence du fer.* Certains composés hydroxylés, tels que l'ac. tartrique ou le glycol, en présence de fer, sont oxydés par l'O atmosphérique à la lumière solaire et les produits d'oxydation sont les mêmes que ceux obtenus par H^2O^2. Les émanations du bromure de radium peuvent, dans certains cas, produire des effets analogues, ce qui a été démontré par l'expérience sur une sol. d'ac. tartrique en présence de tartrate ferreux. — *Ch. N.*, 1904, 90, 168; 30/9. (*Laurent.*)

CHIMIE INORGANIQUE

Chimie inorganique théorique

R. Nasini et **F. Anderlini**, *Expériences avec le tube chaud et froid au four électrique.* En employant l'appareil déjà décrit par HELBIG, les aut. ont constaté que l'oxygène et l'azote ne se combinent pas à une t. voisine de 2000°, et que le magnésium ne se combine pas avec l'argon à la même t. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1904, [5], 13, [1], 535-539; 15/5 : [10/4]. (*Rossi.*)

C.-H. Burgess et **H.-D. Chapman**, *Chlore photochimiquement actif. II. Notice préliminaire.* Les résultats auxquels les aut. sont arrivés sont les suivants : Le chlore inactif est rendu actif par la chaleur ou la lumière; le chlore humide, porté à la temp. d'ébull. de l'eau et ramené à la t. ord., est rendu aussi actif que par l'action de la lumière. Le passage de la décharge électrique dans le chlore inactif le rend actif (MELLOR, *Proc.*, 1904, 20, 140). — *Proc.*, 1904, 20, 164-165; 30/6 et *Ch. N.*, 1904, 90, 170-72; 30/9. (*Ed. Salles.*)

R.-B. Moore, *Sur la réaction entre l'anhydride carbonique et les nitrites solubles.* A la suite des divergences de résultats entre MARIE et MARQUIS, d'une part, et MEUNIER, de l'autre, relativement à l'action de CO^2 sur les nitrites en sol., l'aut. a fait diverses exp., qui l'amènent à conclure, d'accord avec MARIE et MARQUIS, que CO^2 ne met pas en liberté l'ac. nitreux des sol. de nitrites de K, Na ou Ag. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 8, 959-61; Août. Chem. Lab., Univ. of Missouri. (*L.*)

A.-P. Lidof, *Nouveau mode de préparation de l'oxyde de carbone.* L'aut. obtient un c[t] continu de CO pur en chauffant un mélange de formiate de Na et de P^2O^5 dans le tube de verre qu'il emploie pour la prépar. de Az^2O; il est bon d'ajouter au mélange 25 à 40 % de sable calciné et de diviser la colonne en plusieurs parties séparées par de l'amiante ou du coton de verre. — Ж, 1904, 36, 450. Kharkof, Institut technologique. (*Corvisy.*)

H. Cantoni et **G. Goguelia**, *Recherches sur la décomposition des carbonates alcalino-terreux par les chlorures alcalins.* Le chlorure d'ammonium décompose plus ou moins les carbonates alcalino-terreux selon la conc. et le temps de contact. Les chlorures de potassium et de sodium agissent avec beaucoup moins d'énergie. Il est bon de tenir compte de cette remarque dans les analyses, et pour doser les métaux alcalino-terreux dans une liqueur saline, il sera prudent d'employer soit des méthodes volumétriques, soit des procédés indirects. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 405-413; Novembre. (*G. Reverdy.*)

F.-K. Cameron et **L.-A. Hurst**, *Action de l'eau et des solutions salines sur certains phosphates peu solubles.* Des exp. des aut., il ressort que le degré d'action de l'eau sur les phosphates de Fe et Al et sur le phosphate tricalcique est très lent et qu'on n'arrive pas à un état d'équilibre. De l'ac. libre s'accumule dans la sol. et une partie de la base corresp. est pptée. Tandis que l'ac. libre tend à augm. la solubilité du phosphate, la base la fait décroître à un plus haut degré. Donc l'add. de quantités croissantes d'eau prod. une solubilité et une décomp. toujours plus faibles de phosphate.

La présence de KCl dans la sol. diminue la quant. d'ac. phosphorique obt. avec les phosphates de Fe, Al et Ca ; elle augm. la quant. de Fe, Al et Ca entrant en sol. Le sulfate de K augm. la quant. d'ac. phosphorique entrant en sol. avec le phosphate de fer, mais la diminue pour celui d'Al. Le nitrate de soude diminue la quant. d'ac. phosphorique sol. avec les phosphates de Fe et Al, mais paraît augm. celle que donne le phosphate de Ca, et en tout cas augmente fort la quant. de Ca entrant en sol. avec cette dernière subst. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 8, 885-913; Août. Washington, U. S. Dep. of Agric., Bureau of Soils. (*L.*)

Ch. Baskerville, *Thorium, carolinium, berzélium.* L'aut. arrive à la conclusion que le thorium n'est pas un corps radio-actif primaire. Sa nature complexe est prouvée par la façon dont se comportent ses sels avec certaines bases organiques, comme la phénylhydrazine. On obt. des fractions donnant des poids atom. allant de 212 à 252, celui de la subst. originale étant de 232,5.

De l'oxyde de Th pur, provenant de diverses sources, fut transf. en chlorure par chauffage avec du charbon de sucre pur dans des tubes de quartz traversés par un courant de Cl. On obt. un chlorure volatil, dont la quant. diminue avec la durée et la t. de la réact. L'oxyde vert purifié retiré de ce chlorure a une densité de 8,47 et l'élément qu'il renferme (nommé par l'aut. *berzélium*) a un poids at. de 212.

La t. du tube de porcelaine est élevée et du tétrachlorure de Th, distille. Le résidu de la nacelle de carbone, purifié, donne un oxyde gris clair dont la densité est de 11,26; l'élément qu'il renf., nommé par l'aut. *carolinium*, a un poids at. de 255,6.

Le nouveau thorium, c'est-à-dire le Th débarrassé en grande partie du berzélium et du carolinium, a un poids at. de 220,5 et donne un oxyde blanc, D=9,2. L'oxyde de Th est phosphorescent sous l'action de la lumière ultra-violette; les oxydes de berzélium et de carolinium ne le sont pas; celui du nouveau thorium luit avec une grande intensité. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 8, 922-42; Août. Univ. of North Carolina. (*L.*)

O.-L. Shinn, *Thiosulfates complexes.* Lorsqu'une sol. conc. de thiosulfate de Na est add. à une sol. ammon. d'un sel de Cu, une masse de crist. bleus se dépose après un certain temps. L'aut. pense qu'on se trouve en présence d'un thiosulfate cuivreux complexe, de form. $3Cu^2S^2O^3\ 4Na^2S^2O^3.(AzH^4)^2S^2O^3.6AzH^3$. Si le sel de Cu est mélangé avec un sel d'Ag, on obt. de la même façon un thiosulfate complexe $Cu^2S^2O^3.2Ag^2S^2O^3.5Na^2S^2O^3.6AzH^3$. Les caractères cristallog. et optiques de ces deux sels sont analogues. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 8, 947-52; Août. John Harrison Lab. of Chem. (*L.*)

E.-H. Miller et **M.-J. Falk**, *Changements dans la composition de quelques ferrocyanures de cadmium et de zinc après précipitation.* Suivant qu'il se trouve des sels d'Am ou de K en sol., la compos. des pptés change rapid. et il se forme des ferrocyanures doubles de Cd ou Zn avec K ou AzH^4 ou les deux. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, nº 8, 952-59; Août. Havemeyer Lab. of Columbia Univ. (*L.*)

Carl Renz, *Sur l'indium.* La publication de ce mémoire est motivée par la note que Dennis et Geer ont fait paraître récemment (*B.*, 37, 961). L'aut. fait remarquer qu'il a décrit, du moins en grande partie, les modes de purification de l'indium indiqués dans ladite note. Ainsi il a fait connaître (*Z. f. anorg. Chem.*, 36, 101) qu'on pouvait précipiter $InCl^3$ par la pyridine. Le *chlorure d'indium-tripyridine* que l'on obtient ainsi, $InCl^3.3C^5H^5Az$, ppte de ses solut. alcool. diluées, sous forme d'aig. bl., F. 253°; il est peu sol. dans l'alcool, presqu'insol. dans l'éth. — La façon de se comporter de l'*hydroxyde d'indium vis-à-vis des amines* a été étudiée jusqu'ici (*B.*, 34, 2763) sur la diméthylamine. $In(OH^3)$ est insol. dans l'*éthylamine* additionnée d'un peu de chlorhydrate de $C^2H^5.AzH^2$, si bien que cette base permet de séparer In de Al. — Lorsqu'on chauffe fortement au r. blanc *l'oxyde d'indium* dans une capsule en iridium, il se sublime, sans fondre au préalable, et par refroidissement il reste une poudre bleue ou grisâtre renfermant de nombreux petits cristaux brillants. Sous le microscope, quelques-uns de ces crist. sont rhomboédriques; il faut en conclure qu'à côté de crist. rég. de In^3O^4, corresp. à Fe^3O^4, il s'est formé de l'In^2O^3 rhomb. corresp. à Al^2O^3 et à Fe^2O^3. Comme l'oxyde amorphe In^2O^3, signalé jadis (*B.*, 36, 1849) comme modification spéciale, a été depuis obtenu crist., il ne faut plus admettre maintenant que les deux formes suivantes de cet oxyde : la jaune, amorphe. sol. dans les ac., et la cristallisée, insol. dans les ac., qu'on peut isoler par ébullit. avec SO^4H^2 conc. — *B.*, **1904**, **37**, 2110-2112; [13/4]. Chem. Inst. d. Univ. Breslau. (*G. Laloue.*)

K.-A. Hofmann, *Sur la caractéristique du plomb. Réponse à* M. Clemens Winkler. Dans son mémoire sur la radioctivité et la matière (*B.*, 37, 1657), Winkler a mis en doute l'exactitude des déterminat. de l'équivalence du sulfate de Pb actif provenant de la pechblende. L'erreur tiendrait à

ce que l'aut. n'aurait séché ses préparat. qu'à une temp. comprise entre 400 et 420°, non suffisante pour éliminer complètement SO^4H^2. L'aut. prétend que SO^4H^2 trouvé en plus ne provient pas de la dessiccation incomplète de ses préparations, mais plutôt de la présence d'un corps nouveau à équivalence peu élevée et sur lequel l'aut. compte revenir sous peu. — *B.*, **1904**, **37**, 2197-2198; [18.5]. — Chem. Lab. Akad. d. Wissen. München. (*G. Laloue.*)

J.-L. Howe, *Le ruthénium.* VI: *Les bromures.* L'aut. a préparé l'ac. bromoruthéneux H^2RuBr^5 par act. de HBr sur le tétroxyde de ruthénium. L'add. de bromures alcalins ppte les bromoruthénites: K^2RuBr^5, $Rb^2RuBr^5.H^2O$, etc. Par ébull. avec l'alcool dil. des sol. acides de bromoruthénites, la color. devient foncée et il se forme des aquobromoruthénates: $K^2Ru(H^2O)Br^5$, $Rb^2Ru(H^2O)Br^5$. Enfin, ces derniers, par l'add. d'eau de brome, donnent les bromoruthénates K^2RuBr^6, Rb^2RuBr^6. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 8, 942-46; Août. Lexington, Washington and Lee Univ. (*L.*)

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique théorique.

B. Oddo, *Action de l'acétylène sur le bromure de magnésium-phényle.* Par l'action de l'acétylène sur le bromure de magnésium-phényle, on obtient le *bromo-acétylure de magnésium*, HC : CMgBr, dont les propriétés sont analogues avec celles des autres composés organo-magnésiens. Il se combine avec la pyridine en sol. éthérée, avec formation d'un composé HC : CMgBr. $C^5H^5Az.(C^2H^5)^2O$. Il réagit avec l'aldéhyde benzoïque, avec formation de plusieurs substances, parmi lesquelles l'aut. a séparé un hydrocarbure, $C^{18}H^{14}$, qui fond à 213-214°; un liquide qui bout à 155-160° sous 10mm. de pression, et qui est probablement l'éther

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ HC : C \end{matrix}\!\!>CH\text{-}O\text{-}CH<\!\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ C : CH \end{matrix}$$

; et un liquide qui bout à 196°-200° sous 10mm., et dont la composition n'a pas encore été déterminée. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [II], 187-193 : 7/8. Cagliari, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

J.-J. Jotsitch. *Synthèse des alcools halogénés au moyen des composés organo-magnésiens.* Le bromure de magnésium-éthyle, préparé par la méthode de Grignard, a été traité à froid par du chloral dissous dans deux fois son vol. d'éther et ajouté goutte à goutte; il s'est dégagé beaucoup d'éthylène et après 10h. de repos on a décomp. le produit par de la glace et on a évaporé l'éther au b.-m ; l'huile restante a pu être fractionnée en deux portions bouillant, l'une à 149°,5-150°,5 sous 765mm., l'autre à 77°-80° sous 10mm.. La première est l'alcool $CCl^3.CH^2OH$; rendt 50 %. La seconde n'a pas encore été étudiée, mais, d'après le pt d'éb., elle paraît être l'alcool trichlorobutylique normal. — Le bromure de magnésium-isoamyle, traité de la même façon, a formé de l'isopropyléthylène, de l'alcool trichlorométhylique CCl^3CH^2OH (rendt 60 %) et un autre corps non encore étudié qui paraît être le trichlorométhylisobutylcarbinol. — Ж., **1904**, **36**, 443. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy.*)

V. Tatsievsky, *Sur la vitesse de réaction des dibromures et de la poudre de zinc.* Dans cette note préliminaire, destinée à réserver ses droits, l'aut. annonce qu'il a mesuré la vitesse de réact. de la poudre de Zn sur les bromures d'éthylène, de propylène, de triméthylène et de méthylpentaméthylène. C'est le bromure de propylène, puis celui d'éthylène qui agissent le plus rapidement; le bromure de méthylpentaméthylène agit le plus lentement. — Ж., **1904**, **36**, 337. Odessa, Université. (*Corvisy.*)

N.-D. Zélinsky, *Réaction du nickel-carbonyle sur les composés organomagnésiens.* Le nickel-carbonyle forme avec les comp. organomagnésiens des comp. complexes qui, décomposés par l'eau, donnent des aldéhydes et d'autres corps qui paraissent être des cétones. P. ex., avec $Mg<\begin{matrix} C^3H^7 \\ I \end{matrix}$ et $Ni(CO)^4$, on obtient, outre l'aldéhyde, un corps de caractère cétonique, Eb. 140-150°, dont la semicarbazone fond à 131°. Ces recherches sont continuées. — Ж., **1904**, **36**, 339. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

Arthur Rosenheim et **Ludwig Singer**, *Préparation d'acides alkylsulfiniques.* Les aut. examinent les acides alkylsulfiniques et leurs sels, ce sujet faisant suite à celui de Rosenheim et Liebknecht (*B.*, **31**, 405) sur les sels alkylsulfureux. Les ac. sulfiniques dont on part, R.SO.OH, furent obtenus en faisant passer un courant de SO^2sec dans une solut. éther. des sels alkyl-magnésiens. Le mélange s'échauffe au point qu'on est obligé de le refroidir. Les crist. formés sont recristallisés dans H^2O et fournissent les sels de Mg des ac. sulfiniques; le rendement, grâce à des réactions secondaires, n'atteint que 50 ou 60 % de la théorie. *Ac. éthylsulfinique*, sel de Mg: $(C^2H^5SO^2)^2Mg + 2H^2O$, crist. dans l'eau en écailles; celui de l'ac. *n-propylsulfinique* crist. en tablettes. Celui de l'*ac. benzène-sulfinique* est en poudre microcristalline de composit. $(C^6H^5SO^2)^2Mg, C^6H^5.SO^2H + 6H^2O$, et forme donc un sel acide. Le CO^3Na^2 le convertit en sel neutre $C^6H^5.SO^2Na + 2H^2O$, qui crist. en tablettes; le sel d'Ag est en aig. L'ac. libre est en prismes disposés en forme d'étoiles, F. 84°. Dans cette réact. il se forme, comme prod. second., du *diphénylsulfoxyde* $(C^6H^5)^2SO$, crist. dans la ligroïne en prisme, F. 70°. Les ac. *o-toluène* et *α-naphtalène*-sulfiniques sont obtenus de faç. analogue. Les aut. décrivent aussi quelques sulfones mixtes. — *B.*, **1904**, **37**, 2152-2154; [23/5]. Wissenschaftl. chem. Lab. Berlin. (*G. Laloue.*)

L.-D. Kobosef, *Décomposition de quelques trichloracétates et tribromacétates dans l'acétone*. Le tribromocétate acide de K, $(CBr^3CO^2)^2KH$, arrosé d'acétone dégage CO^2 à la températ. ord. et donne un dépôt, qui, traité par un acide, dégage une nouvelle quant. de CO^2 égale à la précéd.; par addition d'eau, il se sépare du bromoforme; le dépôt, lavé à l'éther aqueux, est constitué par CO^3KH. Le produit de la réact. cède à l'éther anhydre de l'acétone-bromoforme; avec l'éther aqueux, on extrait une matière qui forme des crist. F. 163°, et dont la comp. est $[(CH^3)^2(CBr^3)C(OH)]^2.H^2O$.

Le trichloracétate acide $(CCl^3CO^2)^2HK$ se dissout dans l'acétone, mais, si l'on chauffe, CO^2 se dégage et il se forme un dépôt dont la comp. dépend des proport. du sel et de l'acétone; il contient CO^3KH, CO^3K^2 et un sel organique renfermant Cl; pour une grande quant. d'acétone il n'est plus formé que de CO^3KH. Des produits liquides on a extrait l'hydrate d'acétone-chloroforme, $[(CH^3)^2(CCl^3)C(OH)]^2.H^2O$; F. 77-80°. — Ж., 1904, 36, 247-255; Kief, Institut polytechnique. (*Corvisy*.)

V.-F. Timoféef et **L.-D. Kobosef**, *Sur la décomposition de l'acide trichloracétique et de quelques-uns de ses sels en solution aqueuse*. On sait qu'une sol. d'ac. trichloracétique se décompose par la chaleur en chloroforme et eau; l'étude de cette décomp. a, sous la direction de Timoféef, été commencée par Schmidt, qui a montré qu'en sol. ét. c'est une réact. du premier ordre; mais la marche de cette réact. n'a pas été étudiée complètement. On sait par les recherches de Rivals que $CCl^3.COOH$ est d'autant plus fortement dissocié en ses ions que la sol. est plus étendue; or les expér. des auteurs montrent que la const. de vitesse de décomp. de cet acide augmente lorsque la conc. diminue; ce résultat indique que la décomp. se fait seulement aux dépens des moléc. actives, c.-à-d. des moléc. déjà dissociées de l'acide. L'addition de HCl à la sol. de CCl^3COOH, qui doit diminuer la dissoc., abaisse la const. de vitesse de décomp. La décomp. de CBr^3COOH par l'eau est aussi une réact. du premier ordre; sa const. de vitesse est plus grande que pour l'acide précédent, à la même températ.

La décomp. de l'ac. trichloracétique et de ses sels de K et de Na par l'eau a les caractères d'une réact. du premier ordre s'effectuant aux dépens des moléc. dissociées. Mais les éq. par lesquelles on peut l'exprimer correspondent à des réact. du deuxième ordre; les aut. expliquent cette contradiction en admettant que la réact. se fait en trois phrases; 1° hydratation de l'ion nég. $\overline{CCl^3COO}$ en $CCl^3.C(OH)^3$; 2° décomp. de cet ion selon l'équation : $CCl^3.C(OH)^3 = CCl^3H + CO + \overline{OH}$; c'est la réact. du premier ordre dont on a mesuré la vitesse; 3° union, qui se fait rapidement, de l'ion $\overline{OH}$ qui se forme avec l'ion $\overset{+}{H}$ qui existe dans la sol. où l'acide est dissocié. — Ж., 1904, 36, 255-275. Kief, Institut polytechnique. (*Corvisy*.)

R.-S. Morrell et **K. Hanson**, *Isomérisme des acides α et β-crotoniques*. L'isomérisme entre ces acides α et β a été étudié par Genther, Michael et Wislicenus. Michael (*J. pr.*, [2], 46, 236) décrit une méthode pour préparer le β. Dans une communic. précéd. Morrell et Bellars (*Soc.*, 85, 345) passent par le sel de quinine pour séparer l'ac. β-crotonique de son isomère. Dans leur travail, les aut. on fait des observations sur l'abaissement du point de cristall. d'un des isomères par addition de l'autre et sur la détermination des mélanges d'équilibre à l'état liquide à t. variables. La courbe de refroid. est continue, et il y a un point eutectique à environ 3°; aucun mélange ne cristallise à —20°; par conséquent, le soi-disant ac. isocrotonique ne se solidifie pas à —20°. Ce point est intéressant et il ne nous semble pas possible que l'explication puisse reposer sur la formation d'un composé entre les ac. α et β à t. au-dessus du point de fusion de l'ac. α. Ce composé formera facil. un mélange eutectique avec β et même l'ac. α. — *Ch. N.*, 1904, 90, 166; 30/9. (*Laurent*.)

L. Vanzetti, *Electrolyse de quelques acides organiques bibasiques. Acide glutarique*. L'aut. a tenté d'obtenir des hydrocarbures cycliques par électrolyse des ac. bibasiques. Mais l'électrolyse de l'ac. glutarique lui a fourni le propylène au lieu du triméthylène. L'aut. poursuivra ces recherches. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1904, [5], 13, [II], 112-120; 17/7. Milan, Lab. de chim. org. de l'Ecole sup. d'agric. (*Rossi*.)

Hans Stobbe, *Sur les acides butadiène-dicarboniques*. I. L'aut. étudie successivement les ac. di-, tri- et tétrasubstitués, puis il en fait connaître les propriétés générales. Ils sont peu sol. dans H^2O et dans les dissolv. ordinaires; ils sont faiblement acides et possèdent des colorat. orangées faibles ou j. clair lorsqu'ils ne sont pas incolores; de même les éth. ou leurs sels. Ils se décomp. ordinairem. à leur temp. de fusion qui est supérieure à 200°. Ils sont très stables vis-à-vis des solut. alcal. bouill.: par réduction au moyen de l'amalgame de Na, il y a addition de 4 atomes d'H et format. des ac. butane-dicarboniques correspondants. Le MnO^4K les oxyde en donnant de l'ac. oxalique et ceux des aldéhydes ou des cétones qui ont conduit à leur synthèse directe ou indirecte. — *B.*, 1904, 37, 2232-2236; [16/5]. Chem. Lab. d. Univ. Leipzig. (*G. Laloue*.)

Hans Stobbe, *Les anhydrides colorés des acides butadiène-β-γ-dicarboniques; leur façon de se comporter vis-à-vis de la lumière et de la chaleur* (II). — *B.*, 1904, 37, 2236-2240; [30/5]. Chem. Lab. d. Univ. Leipzig. (*G. Laloue*.)

Hans Stobbe et **Phokion Naoúm**, *L'acide dibenzal-succinique* (III[e] mémoire sur les comb. du butadiène). C'est en effet l'ac. α, δ-diphénylbutadiène-dicarbonique. — *B.*, 1904, 37, 2240-2249; [30/5]. Chem. Lab. d. Univ. Leipzig. (*G. Laloue*.)

J. von Zawidzki, *Les propriétés basiques de l'acide cacodylique et de l'urée*. L'aut. reconnaît que les remarques faites par Hantzsch sur ce sujet ne sont pas critiquables. D'après ses nouvelles recherches, l'aut. arrive à cette conclusion que la nature basique de l'ac. cacodylique est due à cette

propriété de fournir des ions hydroxyliques en solut. aqueuse. — *B.*, **1904**, 37, 2289-2298 ; [24/5]. Physiko-Chem. Lab. Polytech. Riga. (*G. Laloue.*)

J. von Zawidzki, *Contribution à la théorie des pseudoacides.* L'aut. arrive à cette conclusion, que l'on pourrait considérer les acides vrais comme des pseudoacides à constantes d'isomérisation infiniment grandes. — *B.*, **1904**, 37, 2298-2301 ; [25/5.]. Physiko-Chem. Lab. d. Polytechn. Riga. (*G. Laloue.*)

Carl Bülow, *Contribution à la connaissance de l'éther benzoylpyruvique et de ses dérivés.* Cet éth. a été pour la première fois obtenu et décrit par Claisen et Beyer (*B.*, 20, 2181). L'aut., à l'occasion de ses recherches sur la condensation des phénols polyvalents avec l'éth. benzoylpyruvique, a observé que l'hydrazine, sous certaines conditions, réagit avec cet éther autrement qu'avec l'acide, puisqu'il est transformé en acétophénone et dihydrazide oxalique, alors que l'acide libre (partie expérimentale par Wenglein) fournit dans les mêmes conditions presque quantitativement de l'ac. phénylpyrazolcarbonique. Sous l'influence de la méthylamine, l'éth. benzoylpyruvique fournit la diméthoxamide. Vis-à-vis les comb. diazotées, il se comporte d'une façon analogue aux autres 1 : 3-dicétones. — Suit la partie expérimentale. — *B.*, **1904**, 37, 2198-2209 ; [21/5]. Chem. Univ. Lab. Tübingen. (*G. Laloue.*)

G. Bruni et **C. Fornara**, *Sur les sels de cuivre et de nickel de quelques acides aminés.* Les *sels de cuivre* des ac. aminés sont ordinairement bien crist., peu sol. dans l'eau, violets foncés, semblables aux sels cuprammoniques. Les aut. ont préparé ceux du glycocolle, de l'α-alanine, de la leucine, de l'asparagine, de l'ac. α-aminoisobutyrique. Le sel de cuivre de l'ac. aspartique est bleuâtre, et ceux des trois ac. aminobenzoïques sont verts. La méthode générale de préparation de ces sels a été celle de Heintz.

Les sels de nickel des ac. aminés n'avaient pas encore été obtenus. Les aut. les ont préparés par une méthode analogue à celle employée pour les sels de cuivre. Leur couleur bleue rappelle celle des sels nickelammoniques. Le sel de nickel de l'alanine a la composition $(C^3H^6O^2Az)^2Ni + 4H^2O$; les aut. ont préparé aussi ceux de l'asparagine, de l'ac. aspartique et des ac. aminobenzoïques. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], 13, [II], 26-30 ; 3/7. Bologne, Instit. chim. de l'Université. (*Rossi.*)

L.-A. Tschougaef, *Composés ammonio-métalliques du succinimide.* Les imides des acides bibasiques donnent une série de dérivés ammonio-métalliques, dont qq. uns seulement ont été étudiés. — L'addition de AzH^3 à une sol. alcoolique de $CuCl^2$ et de succinimide donne une liq. bleu foncé d'où se déposent des crist. rouge-brique du comp.

$$\left[\begin{matrix} CH^2 - CO \\ | \\ CH^2 - CO \end{matrix} \!\!\!>\! Az\right]^2 Cu.2AzH^3$$

Remplaçant AzH^3 par des amines primaires : $CH^3.AzH^2$, $C^2H^5.AzH^2$, $C^3H^7.AzH^2$, $C^3H^5.AzH^2$, $C^6H^5.CH^2.AzH^2$, etc., on obtient des comb. répondant à la form. générale $(Sc)^2Cu.2AzR^3$, Sc désignant le radical du succinimide. Toutes sont rougeâtres, sol. en bleu dans l'eau, l'alcool, etc. On peut les obtenir autrement : si on agite de la tournure de Cu avec AzH^3, la réact. est lente, mais si l'on ajoute du succinimide, elle est très rapide ; en opérant en présence de l'alcool, où le produit est peu sol., on obtient bientôt de beaux crist. de $(Sc)^2Cu.2AzH^3$. Si AzH^3 est remplacé par une amine, on obtient un résultat analogue.

Si dans la prép. de $(Sc)^2Cu.2AzH^3$ au moyen de $CuCl^2$ on opère en sol. aqueuse avec un excès de AzH^3 aussi faible que possible, on obtient un autre dérivé, crist. en grands prismes bleu violet de comp. $(Sc)^2Cu.AzH^3.3H^2O$. — On obtient un corps du même type avec la méthylamine, mais non avec la benzylamine et l'allylamine ; au contraire, si à la sol. du composé $(Sc)^2Cu.AzH^3.3H^2O$, on ajoute de l'allylamine, on obtient aussitôt des crist. de $(Sc)^2Cu.2C^3H^5AzH^2$, dérivé du premier type. D'autres imides, phtalimide, glutarimide, etc., donnent également des dérivés cupro-ammoniques. — L'étude est continuée. — Ж., **1904**, 36, 452. Moscou, Université. (*Corvisy.*)

J.-R. Bailey, *Action des sulfocyanates et des isocyanates sur les hydrazo-acides.* Les sulfocyanates et les isocyanates réagissent, en général, assez facil. sur les hydrazo-acides en donnant, par élimin. d'une mol. d'eau, des thiohydantoïnes et des hydantoïnes R″AzH.Az — CHR‴, où R′, R″ et

(S)O : C.AzR′.C : O

R‴ représentent des radicaux gras ou arom. L'ac. hydrazoisobutyrique donne avec le sulfocyanate de phényle une thiohydantoïne de form. $(CH^3)^2C.AzH.Az$ ——— $C(CH^3)^2$, qui est désulfurée par

HOOC   SC.Az(C^6H^5).CO

l'oxyde de Hg. L'hydantoïne obt., traitée par l'eau de Br, donne une tétrazone :
$(CH^3)^2.C$ — Az.Az : Az.Az — $C(CH^3)^2$. — *Am., Soc*, **1904**, 26, n° 8, 1006-26 ; Août. Chem.

OC.AzR.CO   CO.AzR.CO

Lab. of. the Univ. of Texas. (*L.*)

M. Busch, **E. Opfermann** et **H. Walther**, *Sur la fixation des alkylisocyanates et des sénevols sur les hydrazines primaires.* — *B.*, **1904**, 37, 2318-2333 ; [2/6]. Chem. Lab. d. Univ. Erlangen. (*G. Laloue.*)

M. Busch et **Erich Opfermann**, *Sur des transpositions dans la série urazolique.* — *B.*, **1904**, **37**, 2333-2338 ; [2/6]. Chem. Lab. d. Univ. Erlangen. (*G. Laloue.*)

Wilhem Traube et **Ludwig Herrmann**, *Sur la 2-phénylhypoxanthine et la 2-phényladénine.* Comme pour les synthèses de TRAUBE dans le groupe de la purine (*B.*, **33**, 1371 et 3035), on s'est servi pour ces essais des *éth. cyanacétiques* ou de leurs dérivés sodés comme mat. premières. (Voir brevet allemand n° 134,984). La *2-phényladénine* (form. II) s'obtient en chauffant pendant

```
        Az = C.Cl                        Az = C.AzH²
        |    |                           |    |
C⁶H⁵.C       C.Az H                C⁶H⁵.C     C.Az H
     ||      ||       >CH               ||    ||       >CH
     Az  —   C  — Az                    Az  — C  — Az
(I)                                (II)
```

plusieurs heures la *2-phényl-6-chloropyrine* (form. I) avec AzH^3 conc. à 140°. L'halogène de I est par cette opération remplacé par AzH^2. Le corps II crist. dans l'alcool ou dans l'eau en belles aig. ; ses solutions aqueuses sont neutres. Comme l'adénine, il est ppté de ses solut. ammoniacales ou azotiques par $AgAzO^3$. — *B.*, **1904**, **37**, 2267-2272 ; [28/5]. Berlin. (*G. Laloue.*)

C. Finckh, *Sur la constitution de la murexide et de quelques-uns des dérivés de l'acide urique voisins.* L'aut. déduit de ses recherches que la murexide est le sel d'Am d'une diuréidoxazone

```
     AzH — CO                      CO — AzH
CO<           >C : Az . C<                   >CO.
     AzH — C(OAzH⁴)—O — C — AzH
```

L'impossibilité d'en obt. un dér. substitué, même dans les cond. les plus favorables, ne peut s'expliquer que par le fait que l'at. d'Az, sur lequel la substitution devrait se faire, est un Az tertiaire.

L'aut. en déduit, pour l'alloxantine, la form. de const.

```
    AzH — CO                        CO — AzH
OC<          >C(OH) — O — (OH)C<             >CO,
    AzH — CO                        C(OH) — AzH
```

qui explique égalem. toutes les propriétés de ce corps. — *A.*, **1904**, **333**, n° 1, 22-71 ; 9/5. München, Chem. Lab. der kgl. Akad. der Wiss. (*L.*)

C. Finckh, *Sur l'uramile.* L'uramile, qui se forme en faisant bouillir le thionurate d'Am avec H^2SO^4 dil., possède la const. :

```
    AzH — CO     AzH²
OC<          >C<
    AzH — CO     H
```

. Il donne avec KOH conc. un sel dipotassique, K remplaçant H dans les deux groupes AzH. Avec Ba et Pb, il donne des sels $(C^4O^3Az^3H^4)^2M$. Il est décomp. par la soude à l'ébull. en urée et ac. amidomalonique ; mais l'urée se fixe sur une seconde mol. d'uramile en donnant AzH^3 et un ac. pseudo-urique

```
    AzH — CO     AzH.CO.AzH²,
OC<          >C<
    AzH — CO     H
```

lequel est décomp. à son tour en urée et ac. carbamidomalonique, F. 148-150°. — *A.*, **1904**, **333**, n° 1, 71-99 ; 9/5. München, Chem. Lab. der kgl. Akad. der Wiss. (*L.*)

C.-N. Riiber, *Sur la constitution du bisdiphénylbutadiène.* LIEBERMANN et RIIBER ont montré (*B.*, **35**, 2697) que le 1-phénylbutadiène (1 : 3), $C^6H^5.CH : CH : CH.CH^2$, se polymérise pour donner un carbure non saturé $C^{20}H^{20}$ qu'ils ont appelé *bisdiphénylbutadiène.* DŒBNER et STAUDINGER, qui ont obtenu la même comb. par distill. sèche de l'ac. allocinnamylidène-acétique et la quinoline, pensaient qu'elle possédait la form. I. Les aut. ne pensent pas que cette form. soit convenable, car par oxydation on obt. non pas l'ac. diphénylsuccinique sym., mais de l'ac. benzoïque et un ac. tribasique, $C^{13}H^{12}O^6$, qui semble constituer l'ac. 1-phényltétraméthylène-2 : 3 : 4-tricarbonique (form. II) :

```
     C⁶H⁵.CH.CH = C.CH³              C⁶H⁵.CH.CH.COOH
(I)          |      |          (II)         |  |
     C⁶H⁵.CH.CH = C.CH³              HOOC.CH.CH.COOH
```

L'aut. montre que la polymérisation du phénylbutadiène peut s'effectuer d'après le schéma suivant et que par suite le carbure $C^{20}H^{20}$ posséderait la formule III :

```
   C⁶H⁵.CH : CH.CH : CH²            C⁶H⁵.CH.CH.CH : CH²           C⁶H⁵.CH.CH.CH²
                  +            →            |  |             →          |  |  |      (III)
C⁶H⁵.CH : CH.CH : CH²         C⁶H⁵.CH : CH.CH.CH²           C⁶H⁵.CH : CH.CH.CH.CH²
```

Suit la partie expérimentale du travail, dans laquelle on trouvera un mode de prép. de l'ac. *cinnamylidène-malonique.* — *B.*, 1904, 37, 2272-2276 ; [30/5]. Chem. Univ. Lab. Christiania (*G. Laloue.*)

R. Pschorr et **M. Silberbach**, *Sur la distillation du gayacol avec l'oxyde de plomb.* GRAEBE (*B.*, 7, 396) a montré qu'en distillant le phénol avec PbO il se forme de l'oxyde de diphénylène. D'après cela les aut. ont pensé qu'en distillant le gayacol avec PbO on obtiendrait un oxyde de diméthoxydiphénylène d'après l'équation :

$$2(CH^3O)_2C^6H^4(OH)_1 + O = CH^3O.C^6H^3\overset{O}{\frown}C^6H^3.OCH^3 + H^2O$$

Cependant, en chauffant doucement un mélange de 20gr. de gayacol avec 30gr. de PbO, il s'est formé une masse pâteuse qui s'est solidifiée vers 140° et qui constituait le sel de Pb du gayacol. Lorsqu'on chauffe plus fortement, la masse se met à mousser et prend une coloration foncée. Le distillat renferme du *vératrol*, $C^6H^4(OCH^3)^2$ et le résidu renferme le sel de Pb de la *pyrocatéchine*. Le

vératrol a été facilement caractérisé par son picrate $C^8H^{10}O^2.C^6H^3O^7Az^3$, qui est en tables rouges, F. 56-57°. — *B.*, **1904**, 37, 2149-2152; [13/5]. I. Chem. Inst. d.Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

A. Angeli et **F. Angelico**, *Nouvelles réactions du nitroxyle.* Le nitroxyle, OAzH, doit être considéré comme l'anhydride de la bioxyammoniaque, $AzH(OH)^2$, qui dans la série : AzH^3, AzH^2OH, $AzH(OH)^2$, $Az(OH)^3$, est intermédiaire entre l'hydroxylamine et l'ac. nitreux.

Le nitroxyle réagit d'une manière analogue à l'hydroxylamine avec les dér. nitrosés et avec les aldéhydes, donnant avec ces dernières des composés de la forme R.C(OH)AzOH. Avec les composés qui ont un groupe — CO — CH^2 — CO —, le nitroxyle donne des imides, — CO — C(AzH) — CO —. Il transforme les amines secondaires en tétrazones; on peut admettre dans cette réaction les phases suivantes;

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>\!AzH + AzH(OH)^2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>\!Az.AzH.OH + H^2O\,;\quad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>\!Az.AzH.OH = H^2O + \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>\!Az.Az\ :$$

$$\rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>\!Az.Az : Az.Az\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}.$$

Enfin le nitroxyle réagit avec les hydroxylamines substituées en donnant des composés diazoïques :

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>\!AzH + AzH(OH)^2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{HO}\!>\!Az.AzH.OH + H^2O\,;\quad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{HO}\!>\!Az.AzH.OH = H^2O + R.Az : AzOH$$

Les aut. ont employé la phénylhydroxylamine, et ils ont constaté la formation du dér. diazoïque, suivant Bamberger, en opérant en présence d'α-naphtol : il se forme le benzène-azo-α-naphtol, qui est très caractéristique.

Les aut. résument enfin les réactions qui conduisent aux dérivés diazoïques et qui se fondent toutes sur l'action de l'ac. nitreux ou de ses produits de réduction sur l'aniline ou sur ses produits d'oxydation, comme l'on voit ci-dessous :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5.AzH^2 + AzO.OH \\ C^6H^5.AzH.OH + AzOH \\ C^6H^5.AzO + AzH^2OH \\ C^6H^5.AzO^2 + AzH^3 \end{matrix}\right\} = C^6H^5.Az^2.OH + H^2O \left\{\begin{matrix} (\text{Griess}) \\ (\text{Angeli}) \\ (\text{Bamberger}) \\ (\text{Bamberger}) \end{matrix}\right.$$

— *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [II], 67-72; 17/7. Palerme, Inst. Chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

A.-I. Louniac, *Sur les produits de la condensation des aldéhydes de la série grasse avec le phénol.* Une partie des résultats de ce travail a déjà été indiquée (*Rép.*, **1904**, 205). On a obtenu le diphénoylheptane $C^7H^{14}(C^6H^4OH)^2$ en chauffant 1 mol. d'ald. œnanthylique avec 4 mol. de phénol; à la fin, on refroidit fortement et on ajoute HCl. Par crist. dans la ligroïne, on obtient des crist. jaunes, qui au microscope ont l'aspect de lamelles rhombiques aux angles arrondis d'une façon caractéristique, F. 101-103°; ils sont insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool, l'éther, l'ac. acétique, les alcalis. Le dérivé benzoylique du diphénoylheptane s'obtient en chauffant ce dernier avec un excès de chlorure de benzoyle, crist. F. 106° de comp. $C^7H^{14}(C^6H^4O.CO.C^6H^5)^2$; les alcalis alcooliques le décomp. en ac. benzoïque et $C^7H^{14}(C^6H^4OH)^2$. L'éther diméthylique $C^7H^{14}(C^6H^4OCH^3)^2$ se prépare par éb. prolongée de $C^7H^{14}(C^6H^4OH)^2$ avec CH^3I et une sol. de KOH dans l'alc. méthylique. Liq. épais, jaunâtre, transparent; $D_4^{15} = 1{,}02496$; ne peut être distillé sans décomp. Oxydé par CrO^3 il donne l'éther diméthylique de la paradioxybenzophénone et l'ac. anisique. — Ж., **1904**, 36, 301-312. Saint-Pétersbourg, Académie de médecine militaire. (*Corvisy.*)

G. Bruni et **E. Tornari**, *Sur les picrates de quelques composés non saturés.* Parmi les soi-disant composés moléculaires, on doit remarquer ceux de l'ac. picrique avec plusieurs substances neutres de la série aromatique. Les aut. ont étudié sous ce point de vue les composés non saturés à chaîne allylique, R CH^2.CH : CH^2, et leurs isomères à chaîne propénylique, R.CH : CH.CH^3. Ils ont trouvé que seulement ces derniers donnent des picrates, tandis que les premiers ne les forment pas. Ainsi les aut. n'ont pas réussi à combiner l'ac. picrique avec le méthyleugénol, le safrol, l'apiol et l'apiol d'aneth, tandis qu'ils ont obtenu les picrates de l'isométhyleugénol, de l'isosafrol, de l'isoapiol, de l'isoapiol d'aneth et de l'asarone. Parmi ces picrates, ceux des substances (isosafrol et isoapiol) qui possèdent un groupe bioxyméthylénique sont plus stables et bien cristallisés.

Le *picrate d'isométhyleugénol*, $(CH^3O)^2C^6H^3.CH : CH.CH^3.C^6H^2(AzO^2)^3OH$, crist. en aig. rouges brunes, F. 40-45° avec décomposition. Le *picrate d'asarone*, $(CH^3O)^3C^6H^2.CH : CH.CH^3.C^6H^2(AzO^2)^3OH$, forme des petites aig. brunes, F. 81-82°. Le *picrate d'isosafrol*, $CH^2O^2 : C^6H^3.CH : CH.CH^3 : C^6H^2(AzO^2)^3OH$, cristallise en aig. rouges, F. 73°. Le *picrate d'isoapiol*, $\left.\begin{matrix}(CH^3O)^2\\ CH^2O^2\end{matrix}\right\} C^6H.CH : CH.CH^3$, forme des aig. rouges foncées, F. 89-90°. Enfin le *picrate d'isoapiol d'aneth* fond à 81°. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [II], 184-187; 7/8. Bologne, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

L. Berend et **F. Heymann**, *Sur les produits de dédoublement de l'éther dinitrobenzoylacétacétique symétrique.* L'éther 1:3:5-dinitrobenzoylacétacétique $\genfrac{}{}{0pt}{}{(AzO^2)^2C^6H^3.CO}{CH^3CO}\!>\!CH.CO^2C^2H^5$, F. 88-89°, a été obt. par act. du chlorure de l'ac. 1:3:5-dinitrobenzoïque sur l'ac. acétacétique sodé. L'hydrolyse acide de cet éther par AzH^3 donne l'éther s-dinitrobenzoylacétique, $C^6H^3(AzO^2)^2CO.CH^2.CO^2C^2H^5$, F. 73°, et la s-dinitrobenzamide, $C^6H^3(AzO^2)^2CO.AzH^2$, F. 183°. Par hydrolyse céto-

nique avec H^2SO^4, on obt. la s-dinitrobenzoylacétone $C^6H^3(AzO^2)^2CO.CH^2CO.CH^3$, F. 121°, CO^2 et C^2H^6OH. Mais le premier de ces produits est hydrolysé à son tour en donnant la s-dinitroacétophénone $C^6H^3(AzO^2)^2.CO.CH^3$, F. 82-84°, et de l'ac. acétique. Par réd., cette dernière fournit la s-diamidoacétophénone, F. 133-134°. — *J. pr.*, **1904**, [2], **69**, nos 10-11, 449-73; 3/6. Kiel, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

K. Auwers, *Contribution à la connaissance de l'alcool o-aminobenzylique et du μ-méthylphène-pentoxazol*. Mémoire qui paraîtra aussi dans les Annales de Liebig et qui fera suite à celui paru récemment (*A.*, **332**, 159) dans le même recueil, au sujet des transpositions moléculaires des amino-oxydérivés acylés. — *B.*, **1904**, **37**, 2249-2267; [19/5]. Chem. Inst. Greifswald. (*G. Laloue.*)

S. Ruhemann et **R. Watson**, *Action des bases organiques sur les composés cétoniques des oléfines*. Les aut. ont continué leurs investigations sur les composés cétoniques non saturés, spécialem. la benzylidène-acétylacétone, et les bases organiques, et ont isolé plusieurs composés d'addition obtenus avec la m-toluidine, la p-toluidine, etc. Ces composés, chauffés, subissent la décomposition : $C^6H^5.CH(AzH.R).CH(COCH^3)R' = C^6H^5.CH : AzR + CHR'(CO.CH^3)$. L'étude de la pipéridobenzylacétylacétone $C^6H^5.CH.(Az.C^5H^{10}).CH.(CO.CH^3)^2$, composé d'addition formé de la benzylidène-acétylacétone et de la pipéridine, a montré l'action catalytique de la pipéridine et des autres bases secondaires dans les condensations des aldhéydes et des cétones. Prenant la formation de la benzylidène-bis-acétylacétone, l'aut. arrive à cette conclusion que l'on peut ainsi exprimer la réaction: 1° $C^6H^5.CH : C(CO.CH^3)^2 + C^5H^{10}.AzH = C^6H^5.CH(Az.C^5H^{10}).CH(CO.CH^3)^2 + CH^2(CO.CH^3)^2 = C^6H^3.CH[CH.(CO.CH^3)^2]^2$. Ce fait que la pipéridobenzylacétylacétone, par traitement avec l'eau, donne le benzaldhéyde et la benzylidène-bis-acétylacétone indique que la formation de cette dernière substance est précédée par la production d'un composé additif d'une cétone non saturée avec les bases. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 182; 7/10. (*Laurent.*)

Edgar Wedeking, *Note sur les produits obtenus par l'action des bases tertiaires sur quelques chlorures acides*. L'aut. a déjà montré que, par l'action du chlorure d'acétyle sur la triéthylamine, la pyridine, etc., on obtient l'ac. déhydracétique $4CH^3.CO.Cl + 4Az(C^2H^5)^3 = 4Az(C^2H^5)^3 HCl + C^8H^8O^4(4C^2H^2O)$; mais, si on remplace le chlorure d'acétyle par le chlorure de propionyle, d'ac. phénylacétique, d'ac. hydrocinnamique, on obtient, comme produits de condensation, avec le chlorure de propionyle, un corps qui a la formule empirique $C^9H^{12}O^2$, et avec le chlorure phénylacétique le composé $C^{24}H^{18}O^3$. Ce dernier composé se comporte simultanément comme une lactone, une monocétone et un alcool primaire. Le mécanisme de la réaction semble être le suivant: $C^6H^5.CH^2.CO.Cl + C^6H^5.CH^2.CO.Cl + C^6H^5.CH^2.CO.Cl \rightarrow C^6H^5.CH^2.CO.CH(C^6H^5).CO.CH(C^6H^5).CO.Cl \rightarrow$. Ce chlorure hypothétique subit une conversion totale ou partielle, perd HCl, l'hydroxyle et on obtient un composé à noyau pyronone :

```
C6H5.CH2.C : C.CO.CH.C6H5            C6H5.CH2.C : C(C6H5)CO.CH.C6H5
            |   |     |          →                |                |
            OH  C6H5  ClCO                        O ————————————— CO
```

On peut aussi lui donner la constitution hydroxylactonique suivante :

```
            C6H5.C.C(OH) : C.C6H5
                 ||         |
     C6H5.CH2C  —  O  —   CO
```

Ce composé donne avec l'hydroxylamine une monoxime et cette propriété remarquable du groupe carbonyle de réagir avec l'hydroxylamine doit être attribuée à la multiplication des groupes non saturés dans la molécule, notamment à la présence des deux groupes phényl et de deux doubles liaisons dans la chaîne fermée. L'aut. a fait agir le chlorure d'isobutyryle sur les amines tertiaires; il a obtenu une substance cristallisant en aig. incolores et ayant une odeur de menthol et de camphre : c'est probablement un dérivé du tétraméthylène. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 182-183; 7/10. (*Laurent.*)

Aug. Klages, *Contribution à la connaissance des styrols* (6me mémoire, faisant suite à celui paru dans les *B.*, 37, 1721). Ce long mémoire, que nous ne pouvons résumer ici, est divisé en trois chapitres principaux : 1° sur les $\Delta^{1.2}$-styrolènes ; 2° sur les $\Delta^{1.3}$-styrolènes ; 3° synthèse directe du Δ^2-styrolène. — *B.*, **1904**, **37**, 2301-2317; [22/4]. Univ. Lab. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

L. Balbiano et **L. Angeloni**, *Sur le 1-3-diméthylcyclohexane qui provient de l'acide camphorique*. L'ac. camphorique, qui suivant les études de Bredt et de Balbiano est un dérivé du cyclopentane, devrait donner par réduction le 1-méthyl-2-diméthylcyclopentane. Au contraire Wreden et Wallach ont démontré qu'il donne le 1:3-diméthylcyclohexane. Les aut., après avoir tenté sans résultat d'obtenir le 1-méthyl-2-diméthylcyclopentane par synthèse, ont répété la réduction de l'ac. camphorique, en le chauffant à 200° en tubes scellés avec l'ac. iodhydrique et le phosphore. L'hydrocarbure C^8H^{16} obtenu bout à 120°, donne par oxydation les ac. glutarique et formique, et possède les propriétés du 1 : 3-diméthylcyclohexane de Zelinsky.

On doit donc admettre que le triméthylcyclopentane qui se formerait par réduction de l'ac. camphorique se transforme en diméthylcyclohexane, par une réaction inverse de celles obtenues par d'autres auteurs :

```
CH3    COOH             CH3    H                 CH.CH3
   \  /                    \  /                 /      \
    C                       C                H2C        CH2
   / \                     / \                |          |
H2C   C<CH3      →     H2C   C<CH3     →     H2C        CH.CH3
 |    | CH3             |    | CH3              \      /
H2C — CH.COOH          H2C — CH2                  CH2
```

— *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [II], 142-148; 7/8. Rome, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

J.-W. Brühl, *Recherches sur les dérivés du camphre* (I). L'aut. fait remarquer d'abord que ces dérivés, « très curieux » au point de vue de leurs propriétés chimiques et physiologiques, sont encore très incomplètement connus. Dans ce 1er mémoire, il décrit les produits obtenus par action de Br sur l'*oxyméthylène-camphre* (form. I) et notamment l'*o-bromocamphre* (form. II), le *bromoformylcamphre* (III) et les dérivés iodés correspondants. — L'oxyméthylène-camphre et le bromoformylcamphre en solut. alcal. donnent touj. avec le Br le dérivé monobromé. L'*oxyméthylène*

$$C^8H^{14}\Big\langle{C:CH.OH \atop CO} \quad C^8H^{14}\Big\langle{CH.Br \atop CO} \quad C^8H^{14}\Big\langle{CBr.CHO \atop CO} \quad C^8H^{16}\Big\langle{C:CH.OH \atop CO} \quad C^8H^{16}\Big\langle{CBr.CHO \atop CO} \quad C^8H^{16}\Big\langle{CHBr \atop CO}$$

(I) (II) (III) (IV) (V) (VI)

menthone (form. IV), dont le sel neutre de Na donne avec Br la *bromoformylmenthone* (form. V), se comporte de même, tandis qu'avec l'alcali en excès il y a formation d'*o-bromomenthone* (form. VI). L'aut. signale les façons différentes dont l'oxyméthylène-camphre se comporte vis-à-vis de Br et de I et pense que cela explique pourquoi d'après la méthode de Claisen on ne peut obtenir de l'o-iodocamphre. — *B.*, **1904**, **37**, 2156-2163 ; [Mai]. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

J.-W. Brühl, *Recherches sur les dérivés du camphre* (II). Ce mémoire est divisé en cinq chapitres : 1° *Iodoformylcamphre* (form. I); 2° *o-o-diiodocamphre* (form. II) ; 3° *o-iodocamphre* (form. III); 4° *Bromoformylcamphre* et *o-bromocamphre*, et enfin 5° *Bromoformylmenthone* et *o-bromomenthone* (form. IV)

$$C^8H^{14}\Big\langle{CI.CHO \atop CO} \quad C^8H^{14}\Big\langle{CI^2 \atop CO} \quad C^8H^{14}\Big\langle{CH.I \atop CO} \quad C^8H^{16}\Big\langle{CHBr \atop CO}$$

(I) (II) (III) (IV)

Pour les détails nous renvoyons à l'original. — *B.*, **1904**, **37**, 2163-2178 ; [Mai]. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

J.-W. Brühl, *Sur les propriétés physiologiques de quelques dérivés du camphre.* L'aut. rappelle les travaux de Kobert, de Gottlieb et de Lévy sur les propriétés bactéricides des dérivés du camphre étudiéss dans les deux mémoires précédents et celles des acylcamphres en général. — *B.*, **1904**, **37**, 2178-2183 ; [Mai]. Heidelberg. (*G. Laloue.*)

J. Kondakow, *Contribution à l'histoire du thuyène bicyclique.* — *J. pr.*, **1904**, [2], **69**, n° 12, 560-65 ; 28/6. (*L.*)

F. Wenzel et **A. Schreier**, *Recherches sur la constitution de la tétraméthyltrioxyfluorone.* Pour élucider les réactions compliquées que présentent les fluorones obt. par condens. des phloroglucines avec les o-oxyaldéhydes, les aut. ont soumis à une étude complète la tétraméthyltrioxyfluorone substituée symétriquement. Celle-ci s'obt. aussi bien par union de la diméthylphloroglucine avec son aldéhyde que par act. de H^2SO^4 conc. sur la méthylène-bis-diméthylphloroglucine, ce qui indique le mode de liaison des deux restes phloroglyciques. Par réduct., elle se transf. dans le tétraméthyltétraoxyxanthène, qui peut être de nouveau oxydé en fluorone par H^2SO^4 conc., et qui fournit un dér. tétracétylé, oxydé par l'ac. chromique en dér. acétylé de la fluorone. Enfin, un excès de Br en sol. méthylalcool. transf. la fluorone en éther monométhylique du tétraméthyltétrabromotétracétooctohydroxanthydrol, qui a rendu de grands services pour l'identification de tous ces produits. — *M.*, **1904**, **25**, n° 7, 657-81 ; Juillet. Vienne, I chem. Lab. der k. k. Univ. (*L.*)

Ed. Lippmann et **R. Fritsch**, *Etudes dans la série de l'anthracène.* I. *Sur le dibenzylanthracène et ses dérivés.* Les aut. ont prép. le dibenzylanthracène par act. du chlorure de benzyle et de la poudre de Zn sur l'anthracène en sol. sulfocarbonique au réfrigérant à reflux. Le corps obt. fond à 239-240°. Par l'act. de Br, il donne un dér. monobromé, F. 187° ; celui-ci, en présence de quinoline, perd HBr avec format. de dibenzalanthracène ou de son dér. bimoléculaire.

Le bromure, traité à chaud par l'alcool, fournit l'éthoxydibenzylanthracène $C^6H^5.CH^2.C^{14}H^8.CH(OC^2H^5).C^6H^5$, F. 194°, qui, saponifié par les alcalis, donne un oxyde double, F. 213-215°. Le bromure, traité par l'acétate d'argent, donne l'acétate d'oxydibenzylanthracène, F. 158°, qui, par sapon., fournit l'oxydibenzylanthracène $C^6H^5.CH^2.C^{14}H^8.CH(OH).C^6H^5$, F. 151°. — *M.*, **1904**, **25**, n° 8, 793-807 ; Août. Vienne, III chem. Lab. der Univ. (*L.*)

N.-A. Valiaschko, *Sur la robinine.* L'aut. a préparé la robinine en chauffant avec de l'eau les fleurs fraîches du *Robinia pseudo acacia* et refroidissant la sol. très conc. ; elle a été purifiée par crist. dans l'alcool. De 60kg. de fleurs, on en a obtenu 87gr. (0,145 %). Poudre crist., jaunâtre, insipide, inodore, formée de très fines aig. réunies en houppes ; presque insol. dans l'eau froide, un peu dans l'eau bouillante (1/50) et dans l'alc. bouillant ; elle commence à fondre à 188°, mais le liq. n'est limpide qu'à 195°. — La réact. la plus importante de la robinine est son dédoubl. en un sucre et une mat. col. jaune qui n'est pas, comme on le croyait, la quercétine, et à laquelle l'aut. donne le nom de *robigénine*. — La robinine desséchée à 110° a la comp. $C^{33}H^{40}O^{19}$; desséchée à 100°, elle retient 0,5 H^2O de crist. ; à l'état crist., elle contient 7,5 H^2O de crist., et cependant, elle s'effleurit peu à l'air. Sa sol. est complètement dédoublée après 1h. d'éb. avec SO^4H^2 au 1/100e ; la robigénine se dépose et peut être pesée. Dans la liq. on trouve deux sucres : le rhamnose et un galactose. On a pu les doser et on a trouvé que la quant. $C^{33}H^{40}O^{19}$ de robinine fournit 2 mol. de rhamnose $C^6H^{12}O^5$ et 1 mol. de galactose $C^6H^{12}O^6$.

La robigénine purifiée par crist. dans l'alcool se présente en petites aiguilles jaunes plus claires que la quercétine ; elle est insol. dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques ; elle est un peu sol. dans l'alcool froid, l'ac. acétique glacial bouillant, plus sol. dans l'alcool chaud ; inodore, insipide ; F. 270°, elle se dissout en jaune clair dans les alcalis, les carbonates alcalins, AzH^3 ; elle

se colore en rouge brun par AzO^3H ; avec SO^4H^2 elle forme une liq. jaune douée de fluorescence verte ; les divers sels ou acides donnent avec sa sol. alcoolique des pptés diversement colorés ; elle réduit la liq. de Fehling et AzO^3Ag. Desséchée à 130°, la robigénine a la comp. $C^{15}H^{10}O^6$; à 100° ou bien recrist. dans l'alcool aqueux elle retient 1 H^2O de crist., $C^{15}H^{10}O^6.H^2O$.

La déc. de la robinine par les acides se fait suivant l'éq. $C^{33}H^{40}O^{19} + 3H^2O = C^{15}H^{10}O^6 + 2C^6H^{12}O^5 + C^6H^{12}O^6$. Cette décomp. se fait aussi sous l'action d'un ferment sol. contenu dans les fleurs du robinia et qu'on peut obtenir en faisant macérer ces fleurs dans l'eau et pptant par l'alcool ; ce ferment avait été signalé autrefois par Béchamp. — Ж. **1904**, **36**, 421-438 ; Marbourg, Institut Chimico-Pharmaceutique et Kharkof, Lab. pharmaceutique. (*Corvisy*.)

G. Barger, *La saponarine*. C'est un glucoside qui a été isolé de la *Saponaria officinalis*. Elle est obtenue par une méthode spéciale de cristallisation de mélanges de pyridine et d'eau. Elle est insol. dans l'eau et tous les solvants organiques, facil. sol. dans les alcalis dilués et la pyridine ; F. 231° sans décomp. La sol. alcaline est jaune intense et, par acidification, la substance reste longtemps dans un état de pseudo-solution. Dans cet état, elle donne une coloration bleue intense ou violette avec l'iode dissous dans IK. D'après l'analyse les deux formules possibles sont $C^{19}H^{22}O^{11}$ et $C^{21}H^{24}O^{12}$. La deuxième est considérée comme la plus probable, mais un choix défini n'est pas encore fait, car les produits de décomposition n'ont pas été suffisamment étudiés. Par solution avec les ac. minéraux on obtient du glucose et une huile jaune épaisse appelée saponarétine, qui ressemble bcp à la saponarine, mais ne donne pas de coloration avec l'iode.

La coloration bleue formée par I et la saponarine ressemble à celle obtenue de l'amidon et l'iode. Cette substance bleue a été obtenue cristallisée, mais doit néanmoins être considérée comme un mélange et non comme un composé chimique. — *Ch. N.*, **1904**, 90, 183-184 ; 7/10. (*Laurent*.)

Ferd. Henrich, *Sur la constitution de l'ac. orsellinique*. — *B.*, **1904**, 37, 1406-1415 ; [21/3]. Univ. Lab. Erlangen. (*G. Laloue*.)

Ferd. Henrich et **K. Dorschky**, *Sur des dérivés de l'éth. éthylique de l'ac. amino-orsellinique*. — *B.*, **1904**, 37, 1416-1424 ; [21/3]. Lab. Univ. Erlangen. (*G. Laloue*.)

Ferd. Henrich, W. Mayer et **K. Dorschky**. *Sur des dérivés de la β-amino-oxime*. — *B.*, **1904**, 37, 1425-1428 ; [21/3]. Lab. Univ. Erlangen. (*G. Laloue*.)

A. Katschalowski et **St. von Kostanecki**, *Synthèse du 2 : 2'-dioxyflavonol*. Les aut. partent de l'*éth. méthylique de l'aldéhyde salicylique* (F. 38°) ; à l'aide de KOH alcool bouill. il se condense avec l'*éth. méthylique de la quinacétophénone* pour donner la *2 : 2'-diméthoxyflavanone* (form. I), F. 120°, et qui, avec le nitrite d'amyle + HCl en solut. alcool. chaude, donne un *isonitrosodérivé* (II) crist. dans l'alc. en aig. j., F. 164-166° avec décomposition.

(I) : CH^3O ; O ; $CH.C^6H^4.OCH^3$; CH^2 ; CO

(II) : CH^3O ; O ; $CH.C^6H^4.OCH^3$; C = Az.OH ; CO

(III) : CH^3O ; O ; $C.C^6H^4.OCH^3$; C.OH ; CO

(IV) : HO ; O ; C— ; C.OH ; HO ; CO

De là, par chauffage avec l'ac. acétique et SO^4H^2 à 10 %, on obtient le *2 : 2'-diméthoxyflavonol* (form. III) crist. dans l'alc. en prismes F. 187-188°, et dont le dérivé acétylé $(CH^3O)(CH^3O.C^6H^4)C^9H^3O^2(O.COCH^3)$ crist. dans l'alc. dilué en aig. prismat. fondant à 121-122°. Cet éther III par saponification avec HI bouillant donne enfin le *2 : 2'-dioxyflavonol* (form. IV), qui pur, constitue des aig. faiblement j. F. 242-243° ; sol. en j. dans NaOH.

La saponificat. est assez difficile et donne naissance à un prod. second. qui nuit à une bonne cristallisat. du corps IV. Les aut. étudient ensuite ce corps au point de vue de ses propr. colorantes. — *B.*, **1904**, 37, 2346-2351 ; [31/5]. Lab. Univ. Berne. (*G. Laloue*.)

G. Korschun, *L'action de l'hydrazine sur l'éther de l'acide diacétopropionique*. (*G. Laloue*.)

G. Korschun, *L'action de la phénylhydrazine sur le même éther*. — *B.*, **1904**, **37**, 2183-2192 et 2192-2195. — Pharm. Chem. Inst. Erlangen. (*G. Laloue*.)

G. Korschun, *Synthèse de l'éther méthylique de l'acide 2 : 5-diméthylpyrrol-3-monocarbonique*. L'aut. a préparé cet éther, $C^8H^{11}O^2Az$, $Eb^{15} = 170°$, et qui dans l'alc. donne des crist. F. 119°,5, d'une façon analogue à celle indiquée par Hantzsch (*B.*, 23, 1474) pour l'obtention de l'éther

$$\begin{array}{ccc} CH & — & C.COO.C^2H^5 \\ \| & & \| \\ CH^3.C & — AzH — & C.CH^3 \end{array}$$

éthylique de l'ac. 2 : 5-diméthylpyrrol-3-monocarbonique de formule ci-contre, c'est-à-dire par action

de AzH^3 sur la chloracétone et l'éth. acétacétique. HANTZSCH pensait que la réact. s'effectuait avec formation intermédiaire d'éth. aminocrotonique ; l'aut. pense qu'il se forme plutôt de l'éth. diacétopropionique par act. de la chloracétone et de l'éth. acétacétique en présence de AzH^3. — *B.*, **1904**, **37**, 2196-2197 ; [21/5]. Pharm. Chem. Inst. Erlangen. (*G. Laloue.*)

G. Plancher et **F. Cattadori**, *Sur l'oxydation du pyrrol avec formation de l'imide maléique.* En oxydant le pyrrol avec précaution par le mélange de BECKMANN, et épuisant le produit de la réaction par l'éther, celui-ci dissout une substance qui cristallise de l'éther acétique en prismes blancs-jaunâtres, F. 93°. C'est l'*imide maléique*, $\begin{matrix} CH - CO \\ \| \\ CH - CO \end{matrix}\!\!>AzH$, qui n'avait pas encore été obtenue. Elle donne avec le nitrate d'argent ammoniacal un ppté cristallin; avec l'eau de brome elle forme l'imide bibromaléique, déjà connue, F. 226°. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 489-492 ; 1/5. Bologne, Lab. de Chim. gén. et agr. de l'Univ. (*Rossi.*)

G. Plancher et **O. Carrasco**, *Sur l'action du chloroforme sur l'α β-diméthylindol, et sur la transformation du pyrrol en pyridine.* Par l'action du chloroforme sur les dérivés du pyrrol qui possèdent des atomes d'hydrogène en α ou β, on obtient des bases monochlorées à noyau pyridique. Au contraire, avec les pyrrols substitués en α et β on obtient des bases bichlorées à noyau pyrrolique. Cette règle, à laquelle on parvient lorsque l'on compare les résultats déjà obtenus, a été confirmée par les aut. en traitant l'α β-diméthylindol avec le chloroforme en présence d'éthylate de sodium. Il se forme une substance en cristaux jaunâtres, F. 73-74°, qui a la composition d'une *dichlorométhyl-diméthylindolénine*. Cette réaction rappelle la manière de se comporter de certains phénols p. et o-méthylés étudiés par AUWERS. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 573-577 ; 15/5. Bologne, Inst. Chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

R. Stollé, *Sur la transformation des dérivés hydraziniques en combinaisons hétérocycliques.* VIII. *Sur la transformation des bromobenzoylhydrazides sec. sym. en dérivés du furo-bb-diazol et du thio-bb-diazol* (avec A. JOANNISSIEN). Les bromobenzoylhydrazides sec. sym., chauffés avec P^2O^5, donnent les dibromophénylfurodiazols correspondants : $C^6H^4Br.CO.AzH.AzH.CO.C^6H^4Br$ $= C^6H^4Br.C\!\!<\!\!\begin{matrix} Az-Az \\ -\,O\,- \end{matrix}\!\!>\!\!C.C^6H^4Br + H^2O$. Le dér. o. fond à 108°, le dér. m. à 179°, le dér. p. à 249°. Les thiodiazols corresp., obt. par l'act. de P^2S^5, fondent respectiv. à 117°, 175° et 237°.

IX. *Sur la transformation des hydrazides des acides propionique et isovalérique en combinaisons hétérocycliques* (avec H. HILLE). Le dipropionylhydrazide donne le diéthylfurodiazol, F. 198°, et le diéthylthiodiazol, Eb. 105° sous 14mm. Le diisovalérylhydrazide fournit le diisobutylfurodiazol, Eb. 232°, et le diisobutylthiodiazol, Eb. 130-132° sous 25mm.

X. *Sur la transformation des hydrazides de l'acide n-butyrique en combinaisons hétérocycliques* (avec G. ZINSSER). L'hydrazide n-butyrique $C^3H^7CO.AzH.AzH^2$, chauffé à 180°, fournit la C-dipropyl-s-dihydrotétrazine $C^3H^7.C\!\!<\!\!\begin{matrix} AzH.Az \\ Az.AzH \end{matrix}\!\!>\!\!C.C^3H^7$, F. 179°. Le dibutyrylhydrazide, F. 168°, obt. par l'act. de l'hydrazine sur l'anhydride butyrique, donne facil., avec P^2O^5, P^2S^5 ou $ZnCl^2$ ammon., le dipropylfurodiazol, Eb. 123° sous 19mm., le dipropylthiodiazol, Eb. 127° sous 13mm., et le dipropylpyrrodiazol, Eb. 177° sous 16mm., F. 70°. Ce dernier est isolé sous forme de sel d'Ag, qu'on traite par H^2S.

XI. *Sur la transformation de l'acide isobutyrique en combinaisons hétérocycliques* (avec L. GUTMANN). Les hydrazides de cet ac. se comportent comme ceux du précédent. La C-diisopropyl-s-dihydrotétrazine fond à 221° avec dégag. gaz. Le diisopropylfurodiazol bout à 209°, le thiodiazol à 126° sous 27mm. et le pyrrodiazol à 140-150°.

XII. *Sur la transformation du laurylhydrazide sym. sec. en dérivés du ββ'-diazol* (avec C. SCHAZTLEIN). Cet hydrazide fournit par distill. le diundécylfuro-bb'-diazol $C^{11}H^{23}.C\!\!<\!\!\begin{matrix} Az.Az \\ -\,O\,- \end{matrix}\!\!>\!\!C.C^{11}H^{23}$, F. 56° ; avec P^2S^5, le diundécylthiodiazol, F. 49°. Le monohydrazide, par chauffage en tube scellé à 300°, donne le diundécylpyrrodiazol, F. 89° et AzH^3.

XIII. *Le dipentadécylfurodiazol et le dipentadécylthiodiazol* (avec F.-H. DELLSCHAFT). Ces deux corps, F. 72° et F. 60°, s'obt. facil. à partir du dipalmitylhydrazide.

XIV. *Sur les séléno-bb'-diazols* (avec L. GUTMANN). En chauffant le diacéthydrazide avec P^2Se^5, l'aut. a obt. le diméthylsélénodiazol $CH^3.C\!\!<\!\!\begin{matrix} Az-Az \\ -\,Se\,- \end{matrix}\!\!>\!\!C.CH^3$, F. 77°, donnant un sel double avec le nitrate d'Ag. Le dibenzhydrazide fournit de même le diphénylsélénodiazol, F. 156°. — *J. pr.*, **1904**, [2], **69**, nos 10-11, 474-81, 481-85, 486-96, 497-502, 503-5, 506-8, 509-12 ; 3/6. Heidelberg, Chem. Inst. der Univ. (*L.*).

L. Wolff, *Sur les 1 : 2 : 3-thiodiazols.* Les diazoanhydrides des ac. acétacétique et benzoylacétique $\begin{matrix} R.C-O-Az \\ \| \qquad \| \\ HO^2C.C----Az \end{matrix}$ sont transf. par le sulfhydrate d'Am en dér. du thiodiazol : $\begin{matrix} R.C-S-Az \\ \| \qquad \| \\ HO^2C.C---Az \end{matrix}$, l'ac. α-méthylthiodiazolcarbonique, F. 113°, et l'ac. α-phénylthiodiazolcarbo-

nique, F. 157° avec décomp. L'oxydation du premier donne l'ac. thiodiazoldicarbonique, F. > 110°. Ces ac. se décomp., au-dessus de 160°, en CO^2 et dans les thiodiazols corresp. L'α-méthylthiodiazol bout à 184° sous 755mm.; l'α-phénylthiodiazol fond à 53°-53°,5; le thiodiazol bout à 157° sous 742mm.. Ces derniers corps sont des bases très faibles, donnant des sels avec HCl en l'absence d'eau. Ceux-ci forment des sels doubles avec les chlorures de Hg ou Au. Les thiodiazols se combinent à haute t. avec CH^3I pour donner des iodométhylates, dérivant peut-être de bases sulfonium. — *A.*, 1904, 333, n° 1, 1-21; 9/5. Iéna, Chem. Lab. der Univ. (*L.*)

A. Michaelis et **C. Eisenschmidt**, *Sur l'1-o-tolyl-3-méthyl-5-chloropyrazol et sur l'acide 1-phényl-3-méthylpyrazolone-Bz-o-carbonique*. Un mémoire sur les p-dérivés correspondants a été publié (*B.*, 33, 2615) par MICHAELIS et SUDENDORF. — *B.*, 1904, 37, 2228-2231; [26/5]. Chem. Inst. d. Univ. Rostock. (*G. Laloue.*)

G. Plancher et **O. Carrasco**, *Sur la préparation et sur les transformations de quelques corps de la série du tétrahydrocarbazol*. I. Lorsque l'on fait bouillir pendant longtemps la phénylhydrazone de la menthone avec du chlorure de zinc en présence d'alcool, on obtient deux nouvelles substances. La première est la *4-méthyl-7-isopropyl-Δ Az-carbazolénine* (I), liquide incolore, qui crist. par refroid., Eb. 170-171° sous 14mm.; elle donne un *picrate*, F. 166-167°, $C^{16}H^{21}Az.C^6H^2(AzO^2)^3OH$; elle additionne aussi l'odure de méthyle en donnant un composé $C^{16}H^{21}Az.CH^3I$, qui fond à 209-210° avec décomp. La deuxième substance est le *3-isopropyl-6-méthyltétrahydrocarbazol* (II), qui bout à

```
                    CH(CH3)2                                   CH3
      CH             |  CH2                      CH            |
   //    \           | /    \                 //    \          CH
HC        C-----C          CH2              HC       C-----C       CH2
|         ||    |          |                |        ||    ||      |
HC        C     C          CH.CH3           HC       C     C       CH2
   \\    /  \  //  \      /                  \\    /   \  /  \    /
     CH      Az      CH2                       CH     AzH      CH
                                                               |
                                                               CH(CH3)2
            (I)                                       (II)
```

202-204° sous 14mm., et dont le *picrate* fond à 164-165°. II. En traitant la phénylhydrazone du β-méthylcéto-cyclohexaméthylène par l'ac. sulfurique alcoolique à la température ordinaire, il se condense lentement avec formation d'un *méthyltétrahydrocarbazol*,

```
                   CH3
      CH           |                            CH          CH2
   //    \         CH                        //    \      /    \
HC        C-----C      CH2          ou    HC        C-----C      CH2
|         ||    ||     |                  |         ||    ||     |
HC        C     C      CH2                HC        C     C      CH.CH3
   \\    / \   / \    /                      \\    / \   / \    /
     CH     AzH    CH2                         CH     AzH    CH2
```

Cette substance crist. en forme rhombique et fond à 98-99°; elle réagit avec l'iodure de méthyle avec formation de l'*iodhydrate de l'Az-4 (ou Az-6)-7-triméthyl-Δ₁-carbazolénine*,

```
C6H4———C6H7(CH3)2
    \\   //
CH3—Az—I
```

On n'a pas obtenu cette base cristallisée; elle donne un *picrate* F. 143-144°, $C^{15}H^{19}Az.C^6H^2(AzO^2)^3OH$. Le méthyltétrahydrocarbazol donne avec le chloroforme en présence d'éthylate de sodium une base

```
         CHCl2
           |
C6H4———C6H7(CH3)
    \\   //
      Az
```

dont le *picrate* fond à 162-163° en se décomposant.

Enfin le méthyltétrahydrocarbazol donne avec l'ac. iodhydrique et le phosphore à 230° la *méthylcarbazoline*, $C^{13}H^{17}Az$, qui forme des cristaux incolores F. 102-103°, et dont les aut. ont préparé l'iodhydrate, le bromhydrate et le chloroplatinate. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1904, [5], 13, [1], 632-637; 4/6 : [15/5]. Bologne, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

B. Oddo, *Combinaison des composés organomagnésiens mixtes avec les bases pyridiques et quinoléiques*. Les composés organo-magnésiens forment avec les bases pyridiques et quinoléiques en sol. éthérée des produits d'addition qui ont ordinairement la composition $(Py)^2IMgR(C^2H^5)^2O$, dans laquelle Py représente la base pyridique ou quinoléique.

La pyridine et l'iodure de magnésium-méthyle ont fourni un composé de la formule $(C^5H^5Az)^2CH^3MgI.(C^2H^5)^2O$ insol. dans l'alcool, peu sol. dans l'éther, et qui réagit avec l'eau, les aldéhydes et les cétones de la même manière que l'iodure de magnésium-méthyle. La pyridine et le bromure de magnésium-phényle donnent un composé analogue, $(C^5H^5Az)^2C^6H^5MgBr.(C^2H^5)^2O$. La quinoléine donne avec l'iodure de magnésium-méthyle le composé $(C^9H^7Az)^2.CH^3MgI.(C^2H^5)^2O$; et avec l'iodure de magnésium-phényle un composé sans éther de cristallisation, $(C^9H^7Az)^2.C^6H^5MgI$. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1904, [5], 13, [11], 100-106; 17/7. Cagliari, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

E. Mameli, *Sur l'éther méthylpipéronylique*. Mémoire paru aussi dans la *G.*, 1904, 34, [11]. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1904, [5], 13, [1], 717-723; 19/6 : [4/6]. Cagliari, Inst. chim. de l'Univ. (*Rossi.*)

Bruno Fels, *Dérivés de l'acide quinolique*. Voyez aussi les travaux de GABRIEL et COLMANN (*B.*,

36, 1358). L'aut. est arrivé à transformer l' *ac. quinolique*, $C^5H^3.Az(COOH)^2\alpha\text{-}\beta$, en dérivés *quinopyriniques*. — *B.*, 1904, 37, 2129-2137; [9/5]. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Bruno Fels, *Dérivés de l'acide cinchoméronique.* L'aut. donne un mode de préparation de l'*anhydride cinchoméronique* (chauffage de l'ac. pendant 10 à 20' avec 4 fois son poids d'anhydride acétique, puis fractionnement dans le vide) et il étudie ensuite le produit de condensation de cet anhydride avec l'*ac. phénylacétique*. — *B.*, 1904, 37, 2137-2149; [9/5]. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin. (*G. Laloue.*)

Zd.-H. Skraup, *L'hydrolyse de la caséine par l'acide chlorhydrique.* Par une modific. des procédés en usage, ayant pour but d'amener les prod. de l'hydrolyse à prendre la forme cristall., l'aut. a isolé les subst suiv., les unes non encore connues comme prod. de dédoubl. des albuminoïdes, les autres non encore obt. comme combin. chimiques : A. ac. diaminodicarboniques : 1° ac. diaminoglutamique $C^5H^{12}O^4Az^2$; 2° ac. diaminoadipique $C^6H^{14}O^4Az^2$; B. ac. aminooxycarboniques : 1° ac. aminooxysuccinique $C^4H^7O^5Az$; 2° ac. dioxydiaminosubérique $C^8H^{16}O^6Az^2$; 3° ac. caséanique $C^9H^{16}Az^2O^7$, ac. oxydiaminé tribasique; 4° ac. caséinique $C^{12}H^{16}O^5Az^2$, ac. oxydiaminé bibasique. Ce dernier a été isolé sous deux formes, l'une dextrogyre, l'autre inactive et probablement racémique. — *M.*, 1904, 25, n° 7, 633-56; Juillet. Graz, Chem. Inst. der Univ. (*L.*)

Combustibles et chauffage.

G. Arth, *Sur la détermination du pouvoir calorifique des gaz de hauts fourneaux par l'obus calorimétrique.* Il est inutile de faire une combustion dans l'obus MAHLER quand il s'agit de gaz pauvres comme ceux qui s'échappent des hauts fourneaux, car, dans ce cas, la méthode manque de sensibilité. En effet, ces gaz contiennent en moyenne 26 à 30 °/₀ de CO, 4 à 5 °/₀ de H et des quantités très faibles de carbures. Il est parfaitement légitime pour avoir une évaluation de se contenter d'un calcul fait d'après les données d'une analyse courante. — *Bl.*, 1904, [3], 31, 576-578; 20/5. Nancy, Inst. chim. (*A. Granger.*)

E.-E. Somermeier, *Formes sous lesquelles le soufre se présente dans le charbon, leur valeur calorifique et leur influence sur l'exactitude des pouvoirs calorifiques calculés par la formule de* DULONG (II). Quand le S est présent à l'état de sulfate ferreux, la form. de DULONG donne des résultats trop faibles de 10 cal. pour chaque pour cent de S ainsi combiné. Quand le S est présent à l'état de pyrite, elle donne, sur les analyses non corrigées, des résultats trop hauts de 9,6 cal. pour chaque pour cent de S pyriteux; sur les analyses corrigées (en tenant compte de l'O des cendres), les résultats sont trop faibles de 6,6 cal. Enfin, pour le S organique, la form. donne des résultats probabl. trop faibles de 4,5 cal. pour chaque pour cent de S existant sous cette forme. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 7, 764-80; Juillet. Columbus, Ohio State Univ., Metall. Lab. (*L.*)

Alcool, Eau-de-Vie, Vin, Vinaigre, Levure, Bière.

A. Harden et **W.-J. Young**, *Essais de fermentation avec le suc pressé de levures de fermentation haute.* Les exp. des aut. ont montré que la seule différence entre les sucs de presse des levures de fermentation haute préparés par eux et ceux des levures de ferment. basse prép. par BUCHNER, consiste dans la moindre intensité de la ferment. produite par les premiers dans les sol. de glucose; par suite, l'auto-fermentation du suc pressé acquiert ici une plus grande importance. A tous les autres points de vue, les deux espèces de sucs paraissent se comporter identiquement. La modific. chimique qui se passe dans la ferment. du glucose paraît être une véritable ferment. alcoolique, donnant des quant. à peu près égales d'alcool et de CO^2. A côté, on observe cependant une autre modific., dans laquelle une certaine portion du sucre est transf. en substances non réductrices, qui de leur côté sont retransf. par hydrolyse avec les acides en sucres réducteurs. La nature de ces subst., ains que les processus qui leur donnent naissance, n'ont pu être encore élucidés. — *B.*, 1904, 37, n° 5, 1052-70; 26/3: [8/2]. Lister, Inst. of. preventive Medicine. (*L.*)

K. Windisch et **T. Roettgen**, *Sur les variations de composition des vins à la suite de traitement avec quelques clarifiants.* L'emploi de clarifiants, caséine, lait, charbon animal, charbon de bois, ne mod. pas ou mod. peu l'acidité totale, la quant. d'extrait et d'azote; la qua nt. de subst. min. augm. et le tanin dim. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 269-283; 1/9. Œnochem. Versuchsst. Geisenheim a. R. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Mathieu, *Etude sur la dose de sulfate de potasse dans les vins de liqueur.* La teneur en sulfate de potassium, dont la loi française fixe le maximum tolérable à 2gr. au l., dépasse suiv. cette limite, à l'état normal, pour s'élever jusque 4gr. — *R. intern. falsific.*, 1904, 17, 78-88; Mai-Juin. Station Œnologique de Bourgogne, à Beaune. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Mathieu, *Etude des législations actuelles sur les doses tolérées de sulfate de potasse dans les vins.* — *R. intern. falsif.*, 1904, 17, 89-90. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C.-J. Lintner, *Sur le brassage.* Conférence faite à la Xe réunion des Brasseurs allemands à Francfort sur M. — *A. Brasserie*, 1904, 7, 343-351; 10/8 (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

M. Delbrück, *Les progrès de l'industrie de la brasserie.* Conférence faite à la dixième réunion des Brasseurs allemands, à Francfort-sur-M. — *A. Brasserie*, 1904, 7, 351-357; 10/8. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

F. Roudakof et **A. Alexandroff**, *Composition de l'huile de fusel obtenue dans la distillation des glands*. Il existe dans la province de Kazan une usine qui fabrique avec des glands un alcool de bonne qualité. L'huile de fusel de cette usine ressemble beaucoup à l'huile de fusel de la distillat. du seigle ou des pommes de terre; les aut. y ont trouvé : alc. propylique norm. 2,7 %; alc. isobutylique 9,8 ; alc. amylique de fermentation (contenant environ 1/4 d'alc. amylique actif) 87,4 ; très peu d'alc. hexylique norm., d'aldéh. acétique, d'éthers sels, de furfurol ; il n'y a pas d'acides libres. — Ж., 1904, 36, 207. Saint-Pétersbourg, Université. (*Corvisy*.)

Graisses, Huiles, Savons, Bougies, Acides gras, Pétrole.

P. Pastrovich, *Sur l'auto-dédoublement des graisses animales brutes*. Communication préliminaire. — *M.*, 1904, 25, n° 4, 355-64 ; Avril. Vienne. (*L.*)

P.-H. Conradson, *Appareil et méthode employés pour saponifier les huiles compound.* — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 6, 672-75 ; Juin. Franklin, Pa. (*L.*)

L.-M. Tolman, *Comparaison des absorptions d'halogènes par les huiles dans les méthodes de* HÜBL, WIJS, HANUS *et* Mc ILHINEY. L'aut. arrive aux conclusions suiv. : 1° De bcp meilleurs résultats sont obt. avec les sol. de WIJS et de HANUS qu'avec celle de HÜBL ; 2° La sol. de HANUS donne des résultats plus en accord avec les données actuelles et est plus commode à préparer, mais il faut opérer avec un excès de 60 à 70 % pour obt. une act. rap. ; 3° La sol. de WIJS a une act. plus rap. et un excès de 35 % est suffisant ; mais elle donne des résultats plus élevés ; 4° Le temps suffisant pour l'act. des sol. de HANUS et de WIJS est de 40 min.; 5° L'ac. acétique est un meilleur solvant pour ce but que CCl^4 ; 6° Les sol. de Br, ou de chlorure d'iode, ou de bromure d'iode dans CCl^4 ne sont pas satisfaisantes pour le travail habituel ; 7° Le chlorure d'iode dans CCl^4 est le meilleur agent pour déter. les substitutions ; 8° Le chlorure et le bromure d'iode étant moins volatils que Br, il y a moins de danger de perte avec les premiers agents. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 7, 826-37 ; Juillet. U. S. Dep. of Agric., Food Lab. of the Bureau of Chem. (*L.*)

E. Fulmer, *Sur la réaction du lard des porcs nourris de graines de coton avec le réactif d'*HALPHEN. Les exp. ont été faites sur 23 animaux, divisés en 4 lots. Le minimum de graines de coton mangé par chaque animal a été de 7 livres 7, le maximum de 154 livres en 84 jours. Le lard a été pris en diverses parties du corps. Tous les échantillons de lard ont donné une réaction distincte, et souvent très forte, avec le réactif d'HALPHEN. La coloration équivalente, en % d'huile de coton, est de 0,4 à 15 %. En général, la plus forte coloration a été donnée par la graisse des rognons, et la moindre par la graisse intestinale. Le principe colorable de l'huile de graine de coton est donc transmis à toutes les parties de l'animal, quoique en quantités variables. Il y persiste très longtemps, puisqu'un animal, tué cinq mois après avoir reçu sa dernière ration de graines de coton, donnait un lard dont la coloration avec le réactif corresp. à 3 % d'huile de coton. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 7, 837-51 ; Juillet. Washington Agric. College and School of Science, Chem. Lab. (*L.*)

Huiles essentielles, matières odorantes naturelles et artificielles.

H. von Soden et **W. Treff**, *Sur quelques nouvelles combinaisons trouvées dans l'essence de roses*. Les aut. ont retiré de l'essence de roses : 1° du nérol, identique à celui de l'essence de petit-grain (5 à 10 %) ; 2° de l'eugénol (1 %) ; 3° un alcool sesquiterpénique, $C^{15}H^{26}O$, présentant de grandes analogies avec le farnésol (1 %). — *B.*, 1904, 37, n° 5, 1094-95 ; 26/3 : [15/3]. Leipzig, Lab. von Heine und C°. (*L.*)

Simmons, *Indice de réfraction de l'essence de clous de girofle*. L'utilisation de cet indice pour l'examen des huiles essentielles a été l'objet d'un grand nombre de critiques ; mais néanmoins cet indice est très utile pour l'examen de l'essence de girofle. Le principec onstituant cette essence est l'eugénol, qui a un indice relativement élevé : n_D 20° = 1,5412 ; de l'examen de plusieurs échantillons il résulte que cet indice est proportionnel à l'eugénol contenu. Cependant, avec les échantillons dont la pureté n'est pas garantie, il serait imprudent de baser son opinion sur l'indice de réfraction. — *Ch. N.*, 1904, 90, 146 ; 16/9. (*Laurent*.)

CHIMIE ANALYTIQUE

R.-M. Bird, *La détermination de l'eau dans les substances qui doivent être extraites ensuite par des solvants volatils*. La subst. (beurre) contenue dans un creuset de GOOCH en platine ou porcelaine, est soumise dans un 1er app. à un rapide courant d'air chaud ; la perte de poids donne l'eau. Le creuset est alors placé dans un 2e app. et extrait à l'éther jusqu'à poids constant après dessiccation dans l'air chaud. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 7, 818-26 ; Juillet. Columbia, Univ. of Missouri. (*L.*)

W.-S. Hendrixson, *Méthode pour la détermination de l'acide chlorique*. Pendant son travail sur l'action de l'ac. chlorique sur les métaux, l'aut. observe que le fer métallique réduit très rapid. l'ac. chlorique libre, même en sol. très diluée. A la temp. ord., la sol. du métal est rapide en sol. modérément conc. d'ac., et le fer est transformé tout de suite à l'état de sel ferrique. Il ne se dégage pas de gaz et la sol. reste claire s'il y a de l'ac. en excès. Vers la fin de la réduction, de grandes quantités d'oxyde et probablement de sel basique se forment. Une approximation montre que 95 % au

moins de l'ac. sont réduits. On peut déterminer l'ac. chlorique en employant le fer comme agent réducteur en opérant en présence d'un excès de SO^4H^2, qui empêcherait la formation de comp. basiques insolubles. La méthode devient donc applicable également aux chlorates. Mais une telle méthode est une combinaison des deux méthodes générales : réduction de l'ac. chlorique par un métal et réduction par le sulfate ferreux. Après réduction de l'ac. chlorique par le fer et SO^4H^2, on titre avec le nitrate d'argent d'après la méthode de VOLHARD. Des essais faits par l'auteur, il résulte qu'on arrive à de très bons résultats ; la méthode s'applique également à l'ac. bromique et aux bromates. L'ac. perchlorique étant très indifférent envers les agents réducteurs ne trouble pas la détermination de l'ac. chlorique par cette méthode. — *Am.*, **1904, 32**, n° 3, 242-246 ; Septembre. (*E. Theulier.*)

J. Froidevaux, *Recherche des fluorures alcalins dans les viandes et les produits de la charcuterie.* Incinérer 30gr. de viande hachée en présence de 1 à 2cc. CO^3Na^2 50 %. Faire bouillir le charbon avec 5 à 6cc. H^2O distillée. Saturer et ajouter excès (2 à 3cc.) HCl, puis quelques gouttes hélianthine ; verser, jusqu'à coloration jaune, acétate d'ammoniaque. Quelques cc. de $CaCl^2$ donneront avec Fl trouble ou ppté. La vérification est faite avec le ppté par la méthode SANGLÉ-FERRIÈRE. — *A. ch. anal.*, **1904, 9**, 383 ; Octobre, Lab. municipal de Paris. (*G. Reverdy.*)

A.-P. Ford et **O.-G. Willey**, *La détermination du soufre dans le fer.* Les aut. recommandent la méthode suiv. : 2gr. de métal sont dissous lent. par $HAzO^3$ dans une capsule de platine recouverte d'un verre de montre. On ajoute 1gr. de $KAzO^3$, évapore à siccité et calcine au rouge pendant 3 à 4 min. On ajoute 50cc. d'une sol. de Na^2CO^3 à 1 %, fait bouillir une min., filtre et lave avec la sol. de carbonate chaude. On acidifie le filtrat avec HCl et évapore à siccité. On reprend par 50cc. d'eau et 2cc. HCl conc., filtre, lave et dans le filtrat on ppte le sulfate par $BaCl^2$. — *Am. Soc.*, **1904, 26**, n° 7, 801-08 ; Juillet. Chicago, Lab. of Crane & Co. (*L.*)

K. Phelps, *Détermination des nitrites en l'absence de l'air.* L'app. est le même que celui employé pour la déterminat. des nitrates. DUNSTAN et DYMOND (*Phar. J.*, **19**, 741) ont recommandé l'emploi d'un vase fermé pour la détermination des nitrites par l'action de IK en sol. acide. C'est ce procédé qui a été modifié par l'aut. On met dans le ballon une qtté d'As^2O^3 titré légèrem. en excès de celle nécessaire pour s'emparer de l'I mis en liberté par l'ac. nitreux, puis 25cc. d'une sol. conc. de Na^2CO^3. On remplit l'entonnoir avec H^2O et on chasse l'air par une ébullition de 8 min. ; on fait couler 7cc. d'H^2SO^4 1/4. Après addition d'acide et lavage soigné, on introduit la sol. de nitrite contenant 2gr. d'IK pur et on lave encore avec H^2SO^4 1/4 (5cc.) pour rendre acide le contenu du ballon. On ajoute ensuite $KHCO^3$ jusqu'à réaction alcaline ou jusqu'à absorption complète d'I ; on fait bouillir 5 min. pour chasser AzO, refroidit et titre avec I N/10 en présence d'amidon. Il faut avant tout éviter l'action de l'air. La méthode donne des résultats peu différents de ceux de la méthode KINNICUT et NEF (*Am.*, **1883, 5**, 388), mais légèrement plus élevés. — *Ch. N.*, **1904, 90**, 114-115 ; 2/9. (*Laurent.*)

O. Schreiner, *La détermination des phosphates dans les extraits aqueux de sols et de plantes.* La méthode employée est celle qui a déjà été décrite par l'aut. (*Am. Soc.*, **1903, 25**, 1056) pour la détermin. colorimétrique de petites quant. de phosphates en présence de silice. Les résultats obt. pour les extraits de sols et de plantes sont en général très exacts, comme le montre la comparaison avec les analyses gravimétriques effectuées sur les mêmes extraits. — *Am. Soc.*, **1904, 26**, n° 7, 808-13 ; Juillet. Washington, U. S. Dep. of Agric., Bureau of Soils. (*L.*)

H.-J.-S. Sand et **J.-E. Sackford**, *Dosage électrolytique de petites quantités d'arsenic.* Les aut. ont étudié le rôle que pouvait jouer la matière dont était faite la cathode. — *Soc.*, **1904, 85**, 1018-1028 ; Juillet. Nottingham, University College and City lab. (*Ed. Salles.*)

J.-C. Berntrop, *Contribution à la recherche de petites quantités d'arsenic.* Appl. à la recherche de doses dans les papiers peints. — *Chemisch. Weekblad*, **1904, 1**, 832-835 ; 15/10, [Oct.]. Lab. d'hygiène de la ville d'Amsterdam. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Robin, *Recherche de l'acide borique.* L'ac. borique est nettement décelé par la teinture de mimosa dans le cas de quantités ordinaires et par le papier au mimosa dans le cas de traces. Pour préparer le papier réactif, on place une feuille de papier dans le fond d'une cuvette et on recouvre avec la teinture de mimosa (*Rep.*, **1904, 4**, 232) étendue d'un quart d'eau. Dans le cas d'un mélange de sels, on alcalinise la sol. par le carbonate sodique et on filtre après ébull. On recueille qq. gouttes de filtrat dans une capsule contenant déjà 1 goutte de teinture et on fait disparaître la color. jaune par HCl ; on évapore à siccité. Le résidu est jaune et passe au rouge par Na^2CO^3 à 10 %, s'il y a de l'ac. borique ; il est gris et passe au jaune par le carbonate s'il n'y en a pas. Dans le cas de traces, la réaction s'effectue sur une bande de papier réactif que l'on imprègne avec la sol. très conc. Dans le cas de vin, bière, etc., on fait les cendres de 15cc. de liquide, on reprend par l'eau, on acidule par HCl et on termine comme ci-dessus. Pour la recherche dans le lait, on coagule 15 à 20cc. avec 2 gouttes d'ac. acétique, on filtre, on neutralise par CO^3Na^2, on filtre après ébull. ; on fait alors les cendres qu'on traite comme celles de vin. — *A. ch. anal.*, **1904, 9**, 336 ; Septembre. (*G. Reverdy.*)

E. Kohn-Abrest, *Procédé de dosage de l'aluminium métallique dans la poudre d'aluminium.* On passe dans un ballon 0gr.,50 de poudre métallique, 20gr. de sulfate ferrique et 50cc. d'eau. On fait alors barboter au courant de CO^2, puis on chauffe une heure au b.-m. ; on laisse refroidir tou-

84

jours dans le courant carbonique, on ajoute alors 20cc. SO^4H^2 ; la solution devient complète, on titre le fer réduit par le permanganate. La seule cause d'erreur est le fer. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 382; Octobre. (*G. Reverdy.*)

A.-C. Neish, *Nouvelle séparation entre le thorium et le cérium, le lanthane et le didyme au moyen de l'acide métanitrobenzoïque.* L'ac. métanitrobenzoïque ppte le thorium quantitativ. à l'état de Th $(C^6H^4AzO^2CO^2)^4$ d'une sol. neutre du nitrate. Quand cette pptation est répétée, elle permet une séparation complète de Ce, La et Di. Cette méthode donne d'aussi bons résultats pour Th dans la monazite que la méthode de combinaison ou celle à l'ac. fumarique, et elle a l'avantage d'être plus rapide et de n'offrir aucune difficulté de pptation et de filtration; le pptant ne coûte pas cher et évite l'emploi de l'alcool. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 27, 780-93; Juillet. Columbia Univ., Havemeyer Hall, Quant. Chem. Lab. (*L.*)

H.-B. Pulsifer, *La détermination du fer ferrique par l'acétylacétone (spécialement dans l'analyse des eaux).* De tous les réactifs employés pour la détermin. du fer ferrique, le sulfocyanate de K s'est montré le plus satisfaisant; mais un désagrément c'est la diminution de couleur qui se prod. rapid. avec le temps.

L'acétylacétone est un réactif égal. sensible dans les cond. usuelles; aucune subst. n'interfère lorsqu'elle est en petite quant., et la couleur produite en sol. légèr. acide a une permanence très considérable. — *Am Soc.*, 1904, 26, n° 8, 967-75; Août. New Hampshire College. (*L.*)

Taurel, *Analyse des bauxites.* On désagrège 2gr. de minerai par un mélange de 8gr. CO^3Na^2 et 10gr. CO^3K^2; on reprend par 20cc. d'ac. sulfurique dilué et on évapore jusqu'à fumées blanches. On reprend par l'eau pour dissoudre les sulfates d'alumine et de fer; on filtre alors pour séparer la silice. A partir de ce moment, l'opération est conduite différemment selon que l'on doit ou que l'on ne doit pas séparer l'ac. titanique.

A. *L'acide titanique n'est pas séparé de l'oxyde de fer.* Le liquide filtré est étendu à un litre; on prélève 100cc.. On verse cette prise d'essai dans 10cc. AzH^3 dilué de 50cc. d'eau et on porte à l'ébull.: on décante sur filtre durci et on lave. Le ppté est redissous dans HCl, puis ppté par AzH^3 et lavé jusqu'à disparition du chlore; on sèche et pèse le mélange alumine, oxyde de fer, ac. titanique. On ppte alors 200cc. de liquide primitif par l'ammoniaque; le ppté est redissous dans l'ac. formique dont on ajoute un excès de 5cc. environ; on ajoute alors 1gr. sulfite de soude et on maintient l'ébul. 1 heure. Sans attendre le dépôt de ppté d'ac. titanique, on ajoute alors assez de citrate d'ammoniaque pour qu'il y ait 8 à 10 fois plus d'ac. organique que d'alumine, on ajoute du sulfhydrate d'am.; le ppté de sulfure de fer entraîne l'ac. titanique. Il est grillé, on pèse alors le mélange titanique et oxyde de fer. Ce poids, déduit du précédent, donne Al^2O^3.

B. *L'acide titanique et l'oxyde de fer doivent être séparés.* Après pptation de la silice, on alcalinise la liqueur et le dépôt est redissous dans l'ac. formique dont on met 10cc. d'excès. On chauffe en présence de 1gr. sulfite de soude une heure; l'ac. titanique est ppté, on le calcine et on le pèse.

100cc. pptés par l'ammoniaque donnent après purification Al + Fe. Enfin 500cc. sont traités par le sulfure d'ammonium qui ppte le sulfure de fer. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 323-327; Septembre. (*G. Reverdy.*)

A.-A. Blair, *La méthode au bismuthate pour la détermination du manganèse.* Cette méthode est basée sur le fait qu'un sel manganeux en présence d'un excès d'ac. nitrique est oxydé en permanganate par le tétroxyde de Bi. L'ac. permanganique est stable dans l'ac. nitrique à froid. On filtre l'excès de sel de bismuth, et au filtrat clair on ajoute un excès de sulfate ferreux, qui est titré en retour par le permanganate. On doit éviter toute trace d'HCl. Avec les précautions données par l'aut., la méthode est simple, rapide et extrêmement exacte; il y a lieu de s'étonner qu'elle ne soit pas plus répandue. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 7, 793-801; Juillet. Philadelphie, Lab. of Booth, Garret and Blair. (*L.*)

H. Cantoni et **M. Basadonna**, *Sur les différentes méthodes de titrage des solutions de permanganate de potassium.* Etude consciencieuse dont voici la conclusion : Le procédé au fil de clavecin peut être utilisé pour les essais n'exigeant pas une grande précision, encore à la condition de prendre un échantillon de fer sur une grande longueur coupée en fragments de 1-2 millim. et y doser le fer gravimétriquement. Le fer électrolytique, méthode Classen, donne de bons résultats. Le procédé à l'ac. oxalique donne des résultats un peu forts, mais très concordants. La méthode de Mohr donne des résultats discordants, vu la difficulté de préparer le sel pur. Quant à la méthode iodométrique, elle va de pair avec celle au fer électrolytique, qu'elle devra remplacer toutes les fois qu'on n'aura pas sous la main d'appareil pour l'électrolyse. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 365-371 ; Octobre. (*G. Reverdy.*)

Hollard et **Bertiaux**, *Séparation électrolytique du nickel et du zinc.* Ni et Zn, à l'état de sulfates, sont additionnés successivement de 5gr. de $MgSO^4$, 25cc. d'AzH^3 à 22° B., de H^2SO^4 jusqu'à acidité, de 12gr.,5 de $AzH^4.AzO^3$ et de 25cc. d'une solution saturée de SO^2. On fait bouillir ensuite jusqu'à cessation de l'odeur de SO^2; on étend et ajoute 25cc. d'AzH^3 à 22° B. Le liquide étendu à 300cc. est électrolysé à 85° avec 1 amp. dans les appareils déjà signalés. Ni se dépose en quelques heures; Zn reste en solut. — *C. r.*, 1904, 138, 1605; [20/6*]. (*A. Granger.*)

M. Wintgen, *Sur le dosage de l'étain dans le fer-blanc d'après le procédé de* Mastbaum *et d'*Angenot. Les méthod. de Mastbaum et d'Angenot donnent sensiblement les mêmes résultats que celle de Lunge. L'aut. en conclut que la méth. de Mastbaum doit être préférée en raison de sa simplicité. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 411-414; 1/10. Hyg. Chem. Laborat. der Kaiser Wilhelms-Akademie in Berlin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Desvergnes, *Sur le dosage du tungstène*. On calcine à la moufle pendant une heure environ le mélange de la matière avec son poids de carbonate de calcium et la moitié de son poids de chlorure sodique. On traite par HCl et on évapore en ajoutant à la fin qq. cc. d'AzO^3H; on reprend par HCl, l'eau bouillante, on décante sur un filtre après repos au bain de sable, on effectue alors des lavages à l'eau bouillante additionnée d'AzO^3H et d'azotate d'ammonium jusqu'à élimination du fer. Le résidu est repris par 20^{cc} d'eau bouillante alcalinisée avec 10^{cc} AzH^3; on verse sur le filtre; la silice y est retenue. Le filtratum est porté à 100^{cc}. On prend 25^{cc} de ce liquide, on ajoute 2 gouttes tournesol et on neutralise par AzO^3H: on porte à l'ébull. et on ajoute une sol. d'azotate mercureux *tenant en suspension de l'oxyde mercurique*. On filtre, on lave avec la sol. mercureuse, on sèche et on calcine (le filtre à part); il reste l'ac. tungstique qu'on pèse. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 321. (*G. Reverdy*.)

C. Trabot, *Réaction colorée du tungstène*. L'aut. étend au tungstène la réaction que Riegler a trouvée pour le molybdène; à savoir: Si l'on ajoute à l'hydrate tungstique ou au réactif phosphotungstique de Moreigne quelques gouttes d'ac. urique, puis de la lessive de soude, on obtient une coloration bleue intense. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 371; Octobre. (*G. Reverdy*.)

64-8
4-1

J.-N. Collie, *Méthode pour l'analyse rapide totale de certains composés organiques*. La méthode de l'aut. consiste en un perfectionnement apporté à la méthode de Prout, consistant à brûler un poids connu de matière dans un vol. connu d'oxygène. — *Soc.*, **1904**, **85**, 1111-1116; Juillet. Londres; University College, Organic chemistry department. (*Ed. Salles*.)

H. Hibbert et **J.-J. Sudborough**, *Dosage des groupes hydroxylés dans les composés carbonés*. — *Soc.*, **1904**, 85, 933-938; Juillet. Aberystwyth, University College of Wales; Chemical Lab. (*Ed. Salles*.)

Ruppin, *Estimation de la quantité de permanganate employée au dosage des matières organiques de l'eau contenant beaucoup de chlorure*. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, 8, 418; 1/10. Kiel. (*A.-J.-J. Vandevelde*.)

R.-O. Brooks, *L'analyse rapide de la crème de tartre et des poudres à l'acide tartrique*. — On prend 0,4^{gr} de subst., ajoute 5^{cc} d'ac. citrique à 10 % et 10^{cc} de sol. de molybdate d'Am et laisse reposer 10^{m} en agitant une ou 2 fois. Puis on ajoute 5^{cc} de sol. de $MgSO^4$ et 15^{cc} de sol. d'Am OH à 5 % et on laisse reposer quelques min. On filtre sur un filtre sec, prend 20^{cc} du filtrat, et neutralise par HCl à 5 % en employant le méthylorange comme indicateur. Finalement, on ajoute 10^{cc} de plus de sol. de molybdate, complète à 50^{cc} et polarise dans un tube de 200^{mm}. La rotation en minutes (si elle est supér. à 40), multipliée par 0,001168 et ajoutée à 0,0075, donne l'ac. tartrique en gr. Si elle est infér. à 40, la racine carrée de la rotation multipliée par 0,001601, plus la rotation multipliée par 0,001086, donne le résultat en gr. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 7, 813-18; Juillet. Lab. of the Pennsylvania State College Agric. Station. (*L.*)

Dr E. Ackermann et **O. von Spindler**, *Sur la détermination de l'extrait de la bière*. Après avoir montré qu'il est possible de déterminer directement l'extrait d'une bière, les aut. ont établi la concordance parfaite de leur méthode avec celle de Tabarié, qui consiste comme on le sait à calculer cette donnée à l'aide de la formule :

Poids spécifique de la bière sans alcool = 1 + (poids spécifique de la bière — celui de l'alcool distillé). Pour cette détermination directe, on évapore 10^{cc} de bière, privée de CO^2, pendant une heure exactement au b.-m. bouillant; on porte à l'étuve à eau la capsule sur la paroi et non sur un trépied; on laisse également 1^{h}. On pèse après refroid. La concordance est parfaite.

Dans la seconde partie de leur travail, les auteurs emploient la méthode réfractométrique pour cette détermination. Observons d'abord que toutes les substances sur lesquelles on opère étant en sol. aq., leur indice de réfraction sera celui de l'eau + celui de la substance. Dès lors: n = indice de la bière, a, b, c respectivement ceux de l'eau, de l'extrait et de l'alcool; on a $n = a + b + c$, ou $n = a + b + c + a - a$; mais l'indice de la bière privée d'alcool sera $a + b$; celui de l'alcool sera $a + c$. Remplaçant dans la seconde équation, nous avons, après simplification :

$$\underbrace{a + b}_{\text{Indice de bière sans alcool}} = \underbrace{n}_{\text{Indice bière}} - \underbrace{(c + a)}_{\text{Indice alcool distillé}} + a$$

Pour simplifier, faisons $a + b = J'$, $n = J$ et $c + a = J'$; on aura $J' = J' - J' +$ indice d'eau. La formule générale pour le calcul de l'extrait devient, tout calcul fait : Extrait = (J — J') × 6750. Les résultats sont absolument concordants avec ceux des autres méthodes. — *A. ch. anal.*, **1904**, 9, 338-342 et 385-390; Septembre-Octobre. (*G. Reverdy*.)

A Muntz et **H. Coudon**, *Nouvelle méthode pour la recherche de la falsification du beurre par l'huile de coco et ses derivés*. Le caractère qui rapproche l'huile de coco du beurre est la proportion d'ac. volatils solubles, qui varient de 2,26 à 2,70 dans les divers dérivés de l'huile de coco, alors qu'ils sont de 4,90 à 6,50 dans les beurres et seulement de 0,06 à 0,12 dans la margarine, le saindoux et les huiles. La teneur en ac. volatils insolubles est de 8,80 à 10,6 dans les dérivés de l'huile et de 1,70 à 1,96 dans le beurre. Les aut. proposent la méthode suivante pour cette recherche : On saponifie 5^{gr} de beurre fondu, séparé par fusion de sa partie aq., par 5^{cc} de potasse conc., d'abord par agitation, ensuite par un séjour de 20^{m} à l'étuve. Le savon est dissous dans 20^{cc} d'eau, puis décomposé par 30^{cc} d'ac. phosphorique (D = 1,15) dans le ballon même; puis on fait le vide et on le maintient 1/4 d'heure pour chasser CO^2 et on distille (il importe d'employer toujours des appareils identiques,

511

la partie distillée étant fonction de la capacité et de la forme de ces appareils). On recueille 200cc.; les quelques centièmes d'ac. insol. qui ont été entraînés sont séparés par filtration le lendemain. Les ac. sol. sont alors titrés à l'aide de l'eau de chaux. Les ac. insol. sont recueillis par lavage du filtre où ils sont rassemblés et par lavage du tube de rectification où ils ont pu rester à l'état de traces, à l'aide de l'alcool à 95 %; on titre comme ci-dessus. Si l'on se base sur le rapport des acides volatils $\frac{\text{insolubles}}{\text{solubles}}$, on trouve :

	Acides volatils Solubles %	Acides volatils insolubles %	Rapport $\frac{\text{Acides insol.}}{\text{Acides sol.}} \times 100$
Beurre, moyenne		0,652	12,04
— minimum		0,50	9,1
— maximum		0,87	15,6
Végétaline Rocca Tassy Roux	1,20	3,38	250,3
Huile de coco du Nord	1,23	3,01	274,4
Cocos Butter anglais	1,15	3,63	314,7
Coco neutre Fournier-Ferrer	1,27	3,60	282,3
Margarine Mouriès	0,04	0,16	

L'inspection de ces chiffres indique combien la différenciation est nette. Dans le cas d'un mélange de beurre et de végétaline, soit seule, soit accompagnée d'huile de coco du Nord, les chiffres sont encore très nettement différents. En voici quelques-uns, de même que ceux relatifs au mélange de margarine et de beurre de coco, mélange qu'il est facile de différencier :

	Acides volatils Solubles	Acides volatils Insolubles	Rapport
Beurre pur	5,34	0,69	12,9
Le même + 10 % huile coco	4,90	1,01	20,6
Autre beurre	5,73	0,66	11,6
Le même + 10 % huile coco	5,30	1,02	19,2
Autre beurre	5,34	0,69	12,9
Le même + 15 % magarine et 15 % huile coco	3,96	0,93	23,5
Margarine	0,04	0,16	
La même + 50 % huile coco	0,92	1,52	

Il est à remarquer que les chiffres ci-dessus n'ont de valeur qu'autant qu'on ne modifiera rien au *modus fasciendi* des aut.; sinon, les chiffres peuvent varier, mais la proportion sera gardée. Cette méthode permet d'apprécier relativement la quantité de matière étrangère introduite. Ainsi : 1 % d'ac. insol. et un rapport proche de 20 indique 10 % huile de coco : 1,1 à 1,2 % d'ac. insol. et 22 comme rapport indique 15 % huile de coco ; etc. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 281-287 et 342-348. Août-Septembre, Institut agronomique. (*G. Reverdy.*)

L. Pierre, *Détermination indirecte de la matière grasse du lait.* — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 390; Octobre. (*G. Reverdy.*)

K. Farnsteiner, *Sur l'examen des graisses par le réfractomètre selon* Zeiss-Wollny. Emploi d'un thermomètre de correction. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, **8**, 407-411 ; 1/10. Staatl. Hyg. Inst. Hamburg. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H.-L. Visser, *Sur l'indice d'iode de quelques graisses et quelques cires, déterminé par la méthode de* Wijs. Résultats obtenus par la sol. de monochlorure d'iode dissous dans l'ac. acétique. — *Z. Untersuch. Nahrungs-u. G. Mittel*, **1904**, **8**, 419; 1/10. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

H. Belloc, *Recherche et dosage de l'albumine dans l'urine.* Dans un ballon de 300cc., dissoudre 1gr. d'acétate de chaux dans 100cc. d'urine décantée, alcaliniser par AzH^3 et faire bouillir à feu doux jusqu'à ce qu'il ne se produise plus qu'une mousse claire et légère s'affaissant facil. Le dépôt est additionné de 3cc. d'ac. azotique qui dissoudra les phosphates et l'oxalate. Après cessation d'effervescence, ajouter de l'alcool fort; le louche indiquera l'albumine. Ce trouble se dépose en flocons qu'on lave et qu'on pèse : c'est l'albumine. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 384 ; Octobre. (*G. Reverdy.*)

C. Trabot, *Observation sur les procédés généralement employés pour la défécation de l'urine avant le dosage de l'urée.* S'aidant de la réaction que nous venons de décrire, l'aut. a trouvé que les procédés habituellement employés à la défécation de l'urine sont insuffisants pour ppter totalement l'ac. urique. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 372. (*G. Reverdy.*)

Frehse, *Falsification de l'acide oxalique par le chlorure de sodium : déplacement des acides minéraux par l'acide oxalique.* L'aut., en constatant la falsification de l'ac. oxalique par environ 15 % de NaCl, remarqua, dans les données de l'analyse, certains chiffres indiquant que HCl avait été chassé à la calcination par l'ac. organique; ce fait a été vérifié directement soit par calcination, soit par distillation, soit simplement à froid. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 334; Septembre (*G. Reverdy.*)

A. Leuba, *Action des acides nitrique et acétique sur les chromates alcalins.* Lorsqu'on traite une sol. de chromate de potassium par l'ac. nitrique, soit par évaporation, soit par simple mélange à froid et repos de 48 h., il y a toujours une transform. du chrome en un composé indéterminé, peut-être un nitrate, décomposable par AzH^3 en hydrate de chrome. Cette action explique la présence du chrome dans l'oxyde de fer et l'alumine provenant d'une désagrégation en vue de la séparation de ces sels par AzO^3H. La partie du chrome transformée peut être de 0,19 à 8,85 % du Cr total. L'ac. acétique agit de même. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 303 ; Août. (*G. Reverdy.*)

66

R.-E. Myers, *Résultats obtenus dans l'analyse électrochimique par l'emploi d'une cathode de mercure.* L'aut. a obt. de bons résultats dans la détermin. électrolytique du chrome et dans sa sépar. de Al et de Be, dans la détermin. de Mo et dans sa sépar. du Va, enfin dans la sépar. du Fe et des terres rares, du Va et du Be. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 9, 1124-35 ; Septembre. John Harrison Lab. of Chem. (*L.*)

O. Gasparini, *Sur une nouvelle méthode de destruction des matières organiques dans les analyses toxicologiques.* L'aut. propose de traiter les substances avec l'ac. nitrique conc., de soumettre le liquide à l'électrolyse, avec un courant de 4-6 amp. Le courant décompose l'ac. nitrique en donnant hypoazotide, oxyde d'azote et oxygène libre, qui oxydent les matières organiques. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, 1904, [5], 13, [II], 94-100 ; 17/7. Rome, Inst. chim. pharm. de l'Univ. (*Rossi.*)

B. Blount, *L'analyse du ciment Portland.* L'aut. a reconnu que, dans l'analyse du ciment, la silice peut être séparée par une seule évaporation, avec une erreur maximum de 0,32 %, laquelle est généralement plus faible. La quant. de silice qui apparaît avec l'oxyde de fer et l'alumine ne dépasse pas 0,14 % et est général. moindre. Une seule pptation suffit pour la séparation de l'oxyde ferrique et de l'alumine de la chaux et pour celle de la chaux et de la magnésie. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 8, 995-1003; Août. (*L.*)

B. Enright, *Méthode rapide pour la détermination de la chaux dans le ciment.* — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 8, 1003-06; Août. (*L.*)

MATIÈRES ALIMENTAIRES ET FALSIFICATIONS

H.-S. Grindley, *Les constituants azotés de la viande.* L'aut. arrive aux conclusions suivantes : 1° Il est évident qu'une proportion considér. de la viande brute est sol. dans l'eau froide. 2° On trouve que 12,14 % des protéides totaux de la viande brute sont sol. dans l'eau froide. 3° Sur l'Az total de la viande brute, 22 % sont sol. dans l'eau. 4° L'Az existant dans l'extrait à l'eau froide de la viande brute est égal. réparti entre les subs. protéiques et non protéiques. 5° L'acidité d'une sol. de viande augmente par la coagulation de ses protéides. 6° Les protéides de la viande cuite sont bcp. moins sol. que ceux de la viande fraîche dans l'eau froide et dans une sol. à 10 % de NaCl. 7° L'eau froide extrait 3,06 % de matière azotée de la viande brute et seulement 0,27 % de la viande bouillie. 8° Une sol. de NaCl à 10 % extrait 6,1 % de matière protéique de la viande brute et seulement 0,5 % de la viande bouillie. 9° Une sol. d'HCl à 0,15 % dissout 2,28 % de protéides de la viande brute et 2,3 % de la viande bouillie. 10° Une sol. de KOH à 0,15 % extrait 2,88 % de protéide de la viande fraîche et 4,84 % de la viande bouillie. 11° L'eau chaude extrait de la viande brute 0,49 % et de la viande bouillie 6,24 % de matière protéique. 12° Des protéides totaux existant dans la viande fraîche originale, les 95,22 % sont dissous par extraction successive avec les réact. suivants : eau froide, sol. de NaCl à 10 %, sol. d'HCl à 0,15 %, sol. de KOH à 0,15 %, eau chaude, tandis que les 50,59 % seulement des protéides totaux de la viande bouillie sont rendus sol. par ce traitement. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 9, 1086-1107; Septembre. Urbana, Univ. of Illinois, Chem. Lab. (*L.*)

Collin, *Sur un prétendu succédané du poivre.* On a introduit récemment sur le marché français un produit dénommé *Erviop*, destiné officiellement à remplacer le poivre, mais qui en réalité est mélangé à ce produit. L'erviop est identifié par l'auteur à un pois très voisin du *Pisum sativum* ou d'une gesse (*Lathyrus*). Voici les conclusions de cet important travail pour lequel nous renvoyons à l'original.

1° L'erviop est un légumineux appartenant au genre *Pisum* ou au genre *Lathyrus* ; 2° La graine est naturellement lisse et insipide ; la surface ridée que présente l'erviop, ainsi que son âcreté et sa couleur, sont le résultat d'une préparation ; 3° La teinte noire est obtenue par l'action d'un sel de fer très dilué sur le tanin du tégument séminal ; ce fer est décelable aux réactifs ; 4° L'âcreté est obtenue par immersion dans une préparation de capricum ou une solution de capricine ; elle est artificielle, ainsi que le démontre sa présence dans toutes les parties de la graine sans localisation aucune. 5° Pour le produit destiné à être pulvérisé, on mélange simplement la poudre de capricum à l'erviop, l'immersion n'ayant pour but que d'en rider la surface par séchage, les différentes couches du fruit n'étant pas également extensibles ; 6° Dans l'erviop pulvérisé, on trouve des noyaux d'olive et du capricum. — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 373-381 ; Octobre. (*G. Reverdy.*)

F. Jean, *Sur un prétendu succédané du poivre.* Le produit proposé sous le nom d'erviop comme susceptible de concurrencer le poivre serait, d'après M. Poisson, la graine de vesce. Ce succédané est également vendu sous les noms de : « Le Mito » ou « Le Griffon ». — *A. ch. anal.*, 1904, 9, 423 ; Novembre. (*G. Reverdy.*)

A.-E. Leach, *Composition et adultération de la moutarde en poudre.* Se basant sur ses analyses, l'aut. donne les caractéristiques suivantes pour la moutarde-type. Les mat. réductrices après traitement diastasique ne doivent pas excéder 2,5 %, exprimées en dextrose ; la fibre brute ne doit pas dépasser 5 % ; l'Az. total ne doit pas être inférieur à 8 %. Examinée au microscope, la poudre de moutarde ne doit contenir que des traces minimes d'amidon et ne doit pas présenter un excès de coques sur le tissu de la graine. — *Am. Soc.*, 1904, 26, n° 10, 1203-10 ; Octobre. Boston, Massachusetts State Board of Health, Dep. of Food and Drug Inspection. (*L.*)

A.-E. Leach, *La composition du curcuma* (*ou safran d'Inde*). Le curcuma (*Curcuma longa*)

n'a pas seulement de l'intérêt comme adultérant d'autres épices; mais il possède quelque valeur propre comme condiment, formant le principal ingrédient de la poudre de *curry*. L'aut. y a trouvé, comme constituants principaux, de l'amidon, une huile volatile jaune orange, légèr. fluorescente, une mat. color. jaune sol. dans l'alcool, de la cellulose et une gomme. — *Am. Soc.*, **1904**, **26**, n° 10, 1210-11; Octobre. Boston, Massachusetts State Board of Health, Dep. of Food and Drug Inspection. (*L.*)

J. König et **P. Rintelen**, *Sur les substances protéiques du gluten de froment et leurs rapports avec l'aptitude à la panification de la farine.* Le gluten ne renferme pas nécessairement une seule substance album. sol. dans l'alc. La glutenfibrine et la mucédine contiennent de 0,6 à 1 % d'Az de moins que la gliadine ; il y a aussi de petites diff. dans la teneur en carbone. — *Z. Unter-such. Nahrungs.-u. G. Mittel*, **1904**, **8**, 401-407 ; 1/10. Münster i. W. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

P. Jean, *Vernissage du chocolat.* Le Virginie Lece, produit pour durcir le chocolat, présente la composition suivante : Alcool 100cc., benjoin 25gr.,6, résine indéterminée 6,4. — *A. ch. anal.*, **1904**, **9**, 258 ; Juillet. (*G. Reverdy.*)

BACTÉRIOLOGIE, HYGIÈNE, DÉSINFECTION

E. de Freudenreich, *Sur les bactéries de la mamelle de la vache et sur la manière dont elles sont réparties dans les différentes portions de la traite* (Suite). Cette partie du travail contient les résultats expérimentaux présentés sur forme de tableaux. — *Rev. gén. du lait*, **1904**, **3**, 462-473 et 492-96, 30/7 et 15/8. Lab. Bactér. des Etablissements fédéraux d'essais et d'analyses agricoles au Liebefeld, près Berne. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

C. Gorini, *Sur la présence de bactéries productrices d'acidité et de présure dans les fromages en maturation.* — *Rev. gén. du lait*, **1904**, **3**, 505-510 ; 31/8. Lab. de Bactériologie à l'Ecole Roy. sup. d'agric. Milan. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Considérations sur les méthodes types pour l'examen bactériologique de l'eau. C'est le rapport du Comité nommé par le congrès du *Royal Institute of public Health*, tenu à Liverpool, pour l'adoption de procédés uniques pour l'analyse de l'eau. Le Comité reconnaît nécessaires: 1° La numération des bactéries présentes dans un milieu incubé à une t. de 18-22°; 2° La recherche du *Bacillus coli*, son identification et sa numération s'il est présent. Il recommande en plus la numération des bactéries présentes dans un milieu incubé à la t. du sang (36-38°) et la recherche et la numération du *Streptococcus*.

Il indique ensuite une prise d'essai d'au moins 60cc. dans des bouteilles en verre stérilisées. Pour les cultures à 18-20°, n'importe quel milieu sera employé ; mais à la t. de 36-38° on emploiera l'agar ou la gélatine agar ; il donne ensuite la méthode de préparation de ces milieux et indique que le milieu employé n'aura pas plus de trois semaines. Pour la recherche du *Bacillus coli*, on emploiera soit la méthode de PAKES, soit celle de Mc CONKEY. Enfin, il indique la méthode d'isolement du *Bacillus coli*, son identification et ses caractères. En résumé, le Comité préconise ces méthodes, car elles permettraient d'obtenir des résultats comparables par les différents observateurs. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 177-179 ; 7/10. (*Laurent.*)

B. Gosio, *Sur la décomposition de quelques sels de sélénium par les micro-organismes.* Les sélénites alcalins sont facil. réduits par la plupart des micro-organismes vivants, avec séparation d'une substance rougeâtre insol. qui est probablement du sélénium métallique. La réaction est analogue à celle des tellurites, et peut aussi servir à déceler la présence des bactéries. — *Rendiconti R. Accad. dei Lincei*, **1904**, [5], **13**, [1], 642-645 ; 4/6 : [15/5]. Rome, Lab. bactériolog. de la Santé publ. (*Rossi.*)

C. Gorini, *Sur la présence de bactéries productives d'acidité et de présure dans les fromages en maturation* (*Note additionnelle*). L'aut. classe les bact. du lait en trois groupes : 1° Ferments du lactose, tels que lactiques ppd. acidif. le lait sans le peptoniser. 2° Ferments de la caséine peptonisant le lait sans l'acidif. 3° Ferments du lactose et de la caséine, prod. d'ac. et de présure, acidif. et peptonisant le lait. — *Rev. gén. du lait*, **1904**, **3**, 560-562 ; 30/9. Lab. Bact. Ecole Royale Sup. d'Agric. Milan. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE AGRICOLE

G. Ampola, *Expériences de culture sur l'action du fluorure de calcium dans les terrains vésuviens.* Les exp. de l'aut. démontrent qu'en ajoutant du fluorure de calcium aux terrains vésuviens, le produit devient plus abondant. Cela confirme les conclusions de PATERNO, suivant lesquelles l'addition du fluorure de calcium aux terrains contenant des composés potassiques insolubles, tels que la leucite, rend la potasse assimilable par les plantes. — *G.*, **1904**, **34**, [II], 156-165 ; 30/8 : [7/5]. Portici, Inst. de chim. agr. de l'Ecole sup. d'Agriculture. (*Rossi.*)

J. Dumont, *Sur les engrais humiques complets.* Dans ces engrais, l'ac. phosphorique suit l'humus comme s'il s'était combiné avec lui. L'engrais humique complet possède encore les qualités essentielles du fumier. Dans des essais faits sur des betteraves fourragères, la richesse en sucre a été augmentée de 30 % par le seul fait de l'emploi des engrais humiques. Les recherches de l'aut. montrent que des engrais analogues au fumier de ferme, c.-à-d. riches en humates alcalins et

en composés phospho-humiques, peuvent jouer un rôle intéressant. — *C. r.*, 1904, 138, 1429-1431 ; [6/6*]. (*A. Granger.*)

G. van Iterson, *Sur la dénitrification.* Le processus de dénitrific. se produit suivant les formules : $C + 2KAzO^3 = CO^2 + 2KAzO^2$; — $3C + 4KAzO^2 + H^2O = 2KHCO^3 + K^2CO^3 + 2Az^2$; — $5C + 4KAzO^2 + 2H^2O = 4KHCO^3 + 2Az^2 + CO^2$ représentant la réaction totale. La cellulose favorise considérablement le phén. — *Chemisch. Weekblad*, 1904, 1, 691-699 ; 13/8. [Juillet]. Delft. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

A.-D. Hall, *Effet d'un usage prolongé du nitrate de soude sur la constitution du sol.* L'aut. a remarqué que les analyses mécaniques des sols des champs d'étude de Rothamsted donnaient des résultats anormaux pour les points où l'on faisait un usage continu du nitrate de soude. — *Proc.*, 1904, 20, 154 ; 30/6, et *Soc.*, 1904, 85, 964-971 ; Juillet. Harpenden, Rothamsted expérim. station. (*Ed. Salles.*)

R. Windisch, *Contribution à la connaissance du lait de buffle.* La d. varie de 1,0284 à 1,0356 pour le lait du matin, et de 1,0229 à 1,0398 pour le lait du soir; l'extrait s'élève à environ 20 °/₀ le matin, 19 °/₀ le soir; la graisse comp. en moyenne 8,5 °/₀, et les cendres 0,775 °/₀ le soir et 0,831 °/₀ le matin. — *Z. Untersuch. Nahrunhs-u. G. Mittel*, 1904, 8, 273-278 ; 1/9. Agrikulturchem. Versuchsst. Keszthely in Ungarn. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Lucius L. Van Slyke et **Edwin B. Hart**, *Changements chimiques dans l'aigrissement du lait.* Les aut. se résument ainsi :

1° L'objet du travail décrit dans cet article est d'étudier les changements chimiques qui ont lieu dans l'aigrissement ordinaire du lait, spécialement les changements qui affectent la décomposition du sucre de lait, la formation de l'ac. lactique et la production de monolactate et de dilactate de caséine.

2° La perte du sucre de lait croît très rapid. pendant trente-deux heures à la temp. ord. (18 à 27°), puis le changement devient petit et cesse dans 72 à 96h. quand la perte maximum de sucre de lait est atteinte, soit environ 1,50 °/₀, équivalent à environ 28 °/₀ du sucre présent dans le lait au début.

3° Le montant maximum d'ac. lactique formé est d'environ 0,9 °/₀, qui équivaut à environ 62 °/₀ du sucre de lait qui a disparu.

4° A la temp. employée, le lait se coagule en 24 à 29 1/2 h., quand le pourcentage d'ac. total a atteint 0,6 à 0,7.

5° Quand le lait vient de se coaguler, 13 à 14 °/₀ de la caséine se trouvent sous la forme de monolactate, et 86 à 87 °/₀ sous forme de dilactate. Avec l'accroissement de l'ac. dans le lait, le monolactate passe à l'état de dilactate. — *Am.*, 1904, 32, n° 2, 145-154; Août. (*E. Theulier.*)

L. Marcas, *Etudes expérimentales d'écrémeuses centrifuges.* Détails concernant les appareils Germania à moteur, Germania à bras. — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 481-491 ; 15/8. Instit. agric. de l'Etat, Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Marcas, *Etudes expérimentales d'écrémeuses centrifuges.* (Suite). Etude de l'écrémeuse Parfaite, Alexandra, Globe. — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 510-521 et 539-544 ; 31/8 et 15/9. Inst. agricol. Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Henseval, *Les altérations du beurre.* Par l'âge, l'acidité totale augm. de même que les ac. vol. libres. Les indices d'ac. sol. vol. et d'iode dim. d'abord pour augm. ensuite. Les éthers augmentent d'abord et dim. plus tard. On trouve des aldéhydes et des microorganismes en grandes quant. et variété. — *Bl. Surveillance* (Bruxelles), 1904, 368-373 ; Juin. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

M. Henseval, *Les altérations du beurre.* — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 535-539 ; 15/9. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

L. Marcas, *La proportion de non-beurre dans le beurre normal. Incorporation frauduleuse d'eau.* La prop. de non-beurre dans une fabrication normale ne dépasse 18 °/₀ que dans un travail peu soigné et exceptionnellement ; l'excès de non-beurre doit être cons. comme une fraude. — *Rev. gén. du lait*, 1904, 3, 457-462 ; 30/7. Inst. agricole de Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

G.-S. Fraps, *Facteurs d'efficacité de la nourriture des plantes.* L'efficacité de nourriture de la plante, mesurée d'après des essais des plantes, comprend quatre facteurs : l'efficacité chimique, physique, physiologique et atmosphérique.

L'efficacité chimique de la nourriture de la plante est celle qui peut être amendée directement par les plantes.

L'efficacité physique se rapporte à des particules contenues dans le sol ou à la protection de l'efficacité chimique de la nourriture.

L'efficacité physiologique se rapporte à la différence dans le pouvoir des plantes à assimiler la nourriture.

L'efficacité atmosphérique se rapporte à la conversion de la nourriture de la plante en formes chimiques efficaces pendant la croissance de la plante. L'effet de l'atmosphère sous différentes conditions fut étudié sur 3 sols; la nourriture chimique efficace de la plante était mesurée par de l'ac. nitrique N/5 ou N/50. Les résultats varient un peu avec la nature du sol.

L'humidité seule cause un accroissement moyen dans l'ac. phosphorique et la potasse chimiquement efficace, dans les sols. L'accroissement n'est pas grand. Le sulfate et le carbonate de chaux produisent une diminution dans la potasse chimiquement efficace. Le carbonate de chaux produit une

diminution de l'ac. phosphorique, le sulfate de chaux un accroissement qui est spécialement grand dans un cas.

La présence des sels de chaux dans un sol a une influence marquée sur la potasse et l'ac. phosphorique extrait par l'ac. azotique N/5.

L'amidon et la sciure en pourrissant diminuent l'ac. phosphorique, mais dans tous les cas accroissent la potasse, jusqu'à 100 pour 100 dans un cas.

L'engrais stable est bon non seulement pour la nourriture de la plante elle-même, mais parce qu'il met la potasse en liberté.

L'efficacité atmosphérique ne peut pas être entièrement négligée par rapport à l'ac. phosphorique et à la potasse efficaces dans les sols, spécialement quand le sulfate de calcium ou le carbonate ou beaucoup de matières organiques sont présents. — *Am.*, **1904**, **32**, nº 1, 1-13; Juillet. (*E. Theulier.*)

S.-F. Ashby, *Pouvoirs nitrifiants comparatifs des sols.* L'auteur a cherché une méthode pour comparer le pouvoir de nitrification dans différents sols ; cette méthode consiste à prendre un échantillon à profondeur constante, le sécher et le pulvériser, à mettre une petite quantité du sol dans une sol. diluée stérilisée et maintenir l'incubation à temp. constante jusqu'à ce que la nitrification ait fait un progrès modéré pour la sol. la moins active ; enfin on calcule les résultats en °/₀ de l'azote total nitrifié. — *Soc.*, **1904**, **85**, 1158-1170 ; Août, et *Proc.*, **1904**, **20**, 175 ; 12/11. Rothamsted Lab. (*Ed. Salles.*)

L. Marcas, *Etudes expérimentales d'écrémeuses centrifuges* (fin). Données concernant l'app. Svea de Stockholm. — *Rev. gén. du lait*, **1904**, **3**, 553-559 ; 30/9. Inst. agric. de l'Etat à Gembloux. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE

H. Labbé et **Morchoisne**, *Contribution à l'étude de la formation et de l'élimination de l'urée dans le régime alimentaire humain.* L'alimentation surtout paraît susceptible de faire varier la proportion d'urée, soit par la quantité, soit par la qualité de l'apport d'Az. Le métabolisme des matières azotées végétales dans l'organisme humain fournit normalement une proportion moindre d'urée que celui des matières azotées d'origine animale, soit environ 1/3 en moins. Il semble que l'on peut déduire des faits, signalés dans le mém., que les corps xantho-uriques sont la base de l'élimination azotée urinaire humaine; ces corps seraient donc appelés, une fois mieux connus, à jouer un rôle fondamental dans la séméiologie de l'émonctoire urinaire. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1636-1639 ; [20/6*]. (*A. Granger.*)

J.-H. Kastle et **Eloïse-Ch.-Mc Cow**, *Sur le sort du myronate de potassium dans l'organisme animal et son hydrolyse par les ferments du foie.* Quand on injecte sous la peau du myronate de potassium, une certaine quantité passe dans les urines sans être changée, et comme la majorité des hydrates de carbone et des glucosides, il n'est pas assimilable directement par le sang. Adminitrés par la bouche, le myronate de potassium est assimilé dans l'organisme animal et complètement hydrolysé. Le foie de bœuf est capable d'hydrolyser le myronate de potassium. Un certain nombre d'expér. sur le foie de différents animaux montrent qu'ils ont tous le pouvoir d'hydrolyser le myronate de potassium, sauf le foie de poisson. L'hydrolyse de ce glucoside par la myrosine animale semblerait s'effectuer en deux phases ; dans la première, il y aurait formation de glucose, et dans la seconde une décomp. plus avancée du résidu donnerait de l'essence de moutarde et du sulfate de potassium. — *Am.*, **1904**, **32**, nº 4, 372-376 ; Octobre. (*E. Theulier.*)



Jean Effront, *Sur l'amylase.* Art. déjà paru au *Moniteur Scient.*, Août 1904. — *A. brasserie*, **1904**, **7**, 438-443 ; 10/10. Lab. de l'Inst. de fermentation, Bruxelles. (*A.-J.-J. Vandevelde.*)

Frederick Davis, *Notes préliminaires sur la Sanseviera thyrsiflora.* C'est une plante indigène du Sud africain, appartenant à la famille des Liliacées et employée comme remède pour les hémorroïdes. Les recherch. faites par l'aut. ont montré la présence d'un glucoside, d'une globuline et d'une albumine. Ce glucoside ressemble à celui de la glycyrrhizine et sa formule brute est $C^{44}H^{63}AzO^{18}$. La substance est inactive et plusieurs échantillons obtenus ont un point de fusion qui varie entre 178° et 200°. La préparation pharmaceutique la plus active s'obtient en extrayant le suc, le filtrant et le conservant par 20 °/₀ de glycérine. L'addition d'alcool ordinaire en altère l'action physiologique. — *Ch. N.*, **1904**, **90**, 93 ; 19/8. (*Laurent.*)

M. Berthelot, *Sur les limites de sensibilité des odeurs et des émanations.* L'aut. examine l'odeur acquise par l'air contenu dans une jauge de 1cc. D'après ses mesures, la limite de sensibilité de l'organe olfactif de l'opérateur était voisine de 1/100e de billionnième de gramme, contenu dans la jauge de 1 centimètre d'air. En supposant une expérience exécutée avec l'iodoforme dans des conditions analogues à celles de la distillation d'un corps à émanation : 1gr. de matière étant disposé dans une petite capacité, communiquant par un tube avec un récipient de 100cc., on trouvera que, s'il faut 1h. pour que cet espace renferme une dose de matière odorante susceptible d'être manifestée avec la jauge de 1cc., 1gr. d'iodoforme a perdu 1 billionnième de gr. en 1h.. En une année la perte ne s'élèverait pas à 1/100 de milligramme. Avec le musc, les poids perdus seraient beaucoup plus petits. — *C. r.*, **1904**, **138**, 1249-1251 ; [24/5*]. Paris, Collège de France. (*A. Granger.*)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT
IMPRIMERIES CERF.



TABLES GÉNÉRALES DES MATIÈRES

POUR L'ANNÉE 1904

PAR M. GEORGES REVERDY

I. Table alphabétique générale par noms d'auteurs. — II. Table alphabétique générale par ordre de matières. — III. Table générale systématique.

TABLE ALPHABÉTIQUE GÉNÉRALE PAR NOMS D'AUTEURS

A

C

D

E

F

G

H

K

L

M

N

O

P

S

T

W

Y

Z

TABLE ALPHABÉTIQUE GÉNÉRALE PAR ORDRE DE MATIÈRES

A

C

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

TABLE GÉNÉRALE SYSTÉMATIQUE

APPAREILS DE LABORATOIRE.

CHIMIE GÉNÉRALE ET PHYSICOCHIMIE.

CHIMIE INORGANIQUE THÉORIQUE.

MÉTALLOÏDES ET LEURS COMPOSÉS.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE ET GÉOLOGIQUE.

HYDROLOGIE, ÉTUDE DES EAUX.

PRODUITS MINÉRAUX INDUSTRIELS. GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE.

MÉTALLURGIE.

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION.

ÉLECTROTECHNIQUE.

CHIMIE ORGANIQUE

SÉRIE CYCLIQUE.

CHIMIE ANALYTIQUE.

MATIÈRES ALIMENTAIRES

BACTÉRIOLOGIE. — HYGIÈNE.

CHIMIE AGRICOLE ET FORESTIÈRE.

CHIMIE PHARMACEUTIQUE.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

PARIS. — IMPRIMERIES CERF.

